

*Институт общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского
Национальная академия наук Украины*

Л.Ф. Козин

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ –
ЗОЛОТА И СЕРЕБРА**

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

*Сырьевая база золота и серебра,
производство и применение,
химические и электрохимические
свойства, гравитационные и флотационные методы и
технологии извлечения золота и серебра*

Том 1

КИЕВ — 2014

УДК 669.21+669.22+553.41](477+100)
ББК 34.33(4Укр)+26.341.3(4Укр)+26.341.3(0)
К59

Козин Л.Ф. «Химия и технология благородных металлов – золота, серебра. Проблемы и перспективы». — К. ТОВ "НПП "Интерсервис", 2014, — 744 с.

Аннотация

В монографии рассмотрены прогрессивные технологические процессы извлечения золота и серебра из руд, включая рудные запасы золота и серебра в мире и особенно в месторождениях, расположенных на Украинском рудоносном щите, в Закарпатье, в России, в КНР (Китае), Австралии, США, Канаде, ЮАР, и др. Проанализированы данные о запасах золота и серебра в эксплуатируемых мировых месторождениях и в некоторых месторождениях черных и цветных металлов с сопутствующими золотом и серебром. Рассмотрены особенности золото- и серебросодержащих руд в месторождениях Украины и оценено содержание золота и серебра в рудном сырье Украины, России, Китае, Австралии и в ряде других стран. Рассмотрено применение золота и серебра в науке, новой технике и промышленности. Обсуждены химические и физико-химические свойства золота, серебра. Особое внимание уделено гравитационным и флотационно-гравитационным методам получения концентратов золота и серебра, методам кучного и подземного выщелачивания экологически чистыми растворителями. Рассмотрены также методы сорбционного и биохимического извлечения золота и серебра, а также пирометаллургические и гидрометаллургические технологии переработки арсенопиритных и сульфидных руд, содержащих эти металлы. В книге особое внимание уделено проблемам развития золото- и серебродобывающей промышленности Украины и России.

Рассмотрены амальгамные технологии извлечения россыпного золота и серебра из золотосодержащих рудных материалов. Проанализированы данные о запасах вторичного техногенного золотосодержащего сырья предприятий черной и цветной металлургии в шламах обогатительных фабрик, скрапа электронной промышленности и др. Оценено содержание золота и серебра во вторичном сырье. Рассмотрены современные технологии извлечения благородных металлов из вторичного сырья в ряде стран мира. Рассмотрены электрохимические свойства золота, серебра и использование их в технологических процессах извлечения и рафинирования. Рассмотрены технологии глубокой очистки золота и серебра.

Книга рассчитана для научных работников, инженеров-технологов, аспирантов и студентов вузов.

ISBN 978-617-696-285-4

*Светлой памяти сына
Кирилла посвящая эту книгу.*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Золото, серебро и платиноиды, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, красотой, высокой стоимостью, играют определяющую роль в техническом прогрессе многих отраслей промышленности и обеспечивают экономическую безопасность государств. Инфраструктура промышленного производства золота и серебра любого государства обычно складывается в исторически значимые отрезки времени. История золотодобычи ЮАР, полвека занимавшей первое место в мире по добыче благородных металлов до 2008 г, охватывает период более 100 лет. Темпы развития металлургии золота и серебра диктуются стратегическими целями и национальными интересами стран [1, 2]. Украина, занимая 0.4 % мировой суши (603,7 тыс.км²), является государством с развитым минерально-сырьевым комплексом. Из недр Украины до 1990 г. извлекали около 5 % мировой добычи полезных ископаемых и 48 % промышленного потенциала страны было связано с добычей, переработкой и использованием этих минеральных ресурсов в производстве и новой технике. На территории Украины было открыто и изучено более 8 тысяч месторождений полезных ископаемых, поставлено на государственный баланс 5 тысяч разведанных месторождений [3]. С середины 60-х годов активно велись геолого-разведательные работы по открытию месторождений золота и сопутствующего ему серебра в пределах Украинского рудоносного щита (УРЩ), называемого также Украинским кристаллическим щитом (УКЩ). Академиком Н.П. Семененко была установлена золотоносность зеленокаменных структур. В 1991—1994 гг. выполнялась межведомственная программа «Золото недр Украины». В результате выполнения программы было обнаружено 865 рудопроявлений благородных металлов, оценены промышленные запасы 12 месторождений (Мужиевское, Сауляк (Раховский рудный район), Береговское, Капитановское, Клинцовское (Кировоградской обл.), Савранское, Сурожское месторождение (Запорожская обл.), Сергеевское и Балка Золотая (Сурский золоторудный район),

Балка Широкая (Чертомлынский рудный район), Нагольно-Тарасовское, Бобриковское (в Луганской области). По содержанию золота эти месторождения значительно различаются между собой. Так, Сурожское месторождение содержит золота от 50 до 70 г/т. Клинцовское месторождение с золото-висмутовой ассоциацией содержит «ураганные» количества золота, достигающие 200 г/т.

Несмотря на высокие содержания золота во многих месторождениях Украины промышленное производство благородных металлов находится в стадии затянувшегося становления, а вернее стагнации. Все началось с деклараций о том, что Украина имеет «свое золото, и его хватит, для того, чтобы действительно войти во всемирный «золотой клуб». Однако до сих пор нет денег и грамотного механизма его добычи» [6]. Действительно, еще до этой декларации в начале 80-х годов было принято на баланс Государственным комитетом по запасам СССР Мужиевское золото-свинцово-цинковое месторождение. На базе этого месторождения в 1995–1997 гг. был отстроен Гидрометаллургический производственный комплекс, добывавший в течение пяти лет золото и собиравшийся довести добычу золота до 7.0–8.0 тонн в год, но в 2001 г переставший функционировать [7]. Правительством страны в то время были созданы Госдепартамент золотодобывающей и перерабатывающей промышленности (Главное управление драгоценных металлов и драгоценных камней) при Министерстве промышленной политики Украины и определенное время функционировала созданная в 1998 году Государственная корпорация «Укрзолото», ГАК «Украинские полиметаллы». В компетенцию Госдепартамента золотодобывающей и перерабатывающей промышленности входила задача реализации государственной политики по созданию и развитию золотодобывающей и золотоперерабатывающей отрасли в Украине, определению приоритетных направлений их развития, добыче, производству и использованию драгоценных и редкоземельных металлов, а также драгоценных камней. Была разработана Государственная программа «Золото Украины», рассчитанная на период 1996–2005 г.г., которая предусматривала промышленное освоение Мужиевского месторождения золото-полиметаллических руд и развитие золотопере-

рабатывающей промышленности Украины на основе открытых перспективных рудопоявлений золота. Выполнение программы «Золото Украины» привело бы к тому, что Украина могла бы занять подобающее место среди золотодобывающих стран мира. Однако Государственная корпорация «Укрзолото» функционировала только в течение 1998–1999 г.г., а построенный и запущенный в эксплуатацию в 1999 году Мужиевский гидрометаллургический завод был остановлен в 2004 г.

Общие прогнозные запасы золота в месторождениях Украины, которые по данным Госкомпромполитики составляют 3200 тонн, так и остались невостребованными. По нашим данным запасы золота в месторождениях Украины, как будет показано ниже, значительно превышают 10 000 тонн. Эти запасы золота в Украине необходимо отнести к перспективным государственным запасам золота Украины. Следует отметить, что Государственный запас золота США, хранящийся в Форт Нокс превышает 8300 тонн, является самым большим золотым запасом в мире. Поэтому попытку организации добычи золота на Украине в 1999–2004 г.г. можно назвать «годами упущенных возможностей».

Следует отметить, что после провозглашения независимости в 1991 г. Украина стала на рельсы самостоятельного развития. К власти пришла плеяда новых политиков, которая должна понимать, что экономическая безопасность Украины, устойчивое бескризисное развитие невозможны без интегрального внутреннего рынка, охватывающего и обеспечивающего все запросы как народа Украины, так и ее промышленности. Причем, чем более будет развит государственный внутренний рынок, тем устойчивее будет экономика страны и ее реальное бескризисное будущее [1]. Для устойчивого бескризисного функционирования государства в течение многих и многих веков, что должно быть характерно для сложившихся наций, необходима обеспеченная золотом национальная валюта, а также значимый (тысячи тонн) золотой запас. Технический прогресс в новых отраслях промышленности любой страны невозможен без добычи и создания валютных запасов золота и серебра, платиноидов (платина, палладий, рутений, родий, иридий, осмий) и редких и цветных металлов высокой степени чистоты [1, 2]. Для развития Украины, как Государства,

необходим также мощный государственный сектор промышленности (тракторостроение, автомобилестроение, самолетостроение, станкостроение, машиностроение, сельскохозяйственные машины, приборостроение, электроника, разработки новых принципов ядерной энергетики, создания ядерных реакторов на быстрых нейтронах и др.), продукция которого должна также быть направлена в первую очередь на удовлетворение внутреннего рынка собственной страны. Государственный сектор промышленности также остро нуждается в золоте, серебре, платиноидах и редких металлах. Для сохранения жизни человечества, обеспечить его доступной экологически чистой энергией, необходимо в ближайшие 20–30 лет освоить термоядерную энергетику на быстрых нейтронах, коэффициент полезного действия реакторов которой равен не 3 %, а близок к 95 % [8, 9]. В этом случае человечество будет обеспечено энергией на 500 – 600 лет. Для жизни в экологически чистых условиях необходимо также интенсивно развивать водородную энергетику [8, 9]. Учитывая запасы воды при условии преобразования алюминия и магния в энергоаккумулирующие вещества, функционирующие в замкнутом цикле, водородная энергетика в будущем сможет обеспечить энергией землян (тепловой и электрической), а также чистой водой миллиарды лет, а точнее практически пока будет светить Солнце – не менее 5 млрд. лет [8, 9]. Потребление же углеводородов (нефть, природный газ) для получения тепловой и электрической энергии и синтеза химических соединений в нефтехимии, при используемом варварском подходе к углеводородам, их хватит ненадолго. Такой подход является, как отмечал Д.И. Менделеев в начале XIX века, расточительным подходом к бесценным сокровищам Мира. Действительно, как показал опыт землян, спустя 100 лет бездумного потребления углеводородов в качестве топлива, запасов нефти осталось не более, чем на 20–35 лет, а природного газа на 50–100 лет.

Минерально-сырьевые ресурсы золота и серебра, платиноидов, редких, цветных и черных металлов, развитие инфраструктуры их добычи и создание законченных (полных) производственных циклов их переработки являются важнейшими составляющими производственного комплекса Украины, России, Китая, США, ЮАР и других стран и в целом оказывают существенное

влияние на направления научно-технического развития многих стран нашей планеты [1, 2]. В конечном итоге, совершенно верным является утверждение, что «развитие науки и техники является определяющим фактором прогресса общества» [6, 10] и может обеспечить в будущем его экономическую безопасность, которая включает следующие важнейшие факторы: экономическую независимость страны, способность к саморазвитию ее промышленности, современной науки, минерально-сырьевой и перерабатывающей базы с участием государственного и национального капитала, определяющих стабильность и устойчивость национальной экономики. В период экономической нестабильности золото, являясь валютным металлом, во многих странах всегда выполняло стабилизирующую роль, осуществляя функцию всеобщего эквивалента бумажных денег, придавая последним материальное достоинство.

Детально «история» организации производства золота в Украине описана журналистом Георгием Киквидзе в серии статей под общим названием «Проклятье золота Украины» [11]. Киквидзе пишет, что золото в Украине есть. Согласно статистике Госкомгеологии, всего в Украине было обнаружено 236 рудопроявлений драгоценного металла, из которых 10 классифицируются как месторождения с запасами каждого в размере 80-135 тонн. Суммарные прогнозные запасы золота в месторождениях Украины, по данным того же Госкомгеологии, составляют 3200 тонн. К наиболее перспективным были отнесены Мужиевское, Сауляк (Закарпатье), Юрьевское (Кировоградская область), Клинцовское и Майское месторождения. Конечно, на фоне ежегодной мировой добычи золота (около 3,5 тыс. тонн) украинские запасы выглядят весьма скромно. И прогнозируемая в первой половине 90-х годов украинская добыча золота – в пределах 800-1000 кг в год – позволяла бы ежегодно увеличивать резерв государства при нынешней цене золота 1775\$ за унцию только бы 44625920 за 900 кг Au и 55782400 \$ за тонну золота.

Реальные запасы золота, как будет показано ниже, в Украине составляют только 19 тонн золота, при огромных запасах золота и серебра в месторождениях страны. Поэтому перспективы добычи золота в Украине очень большие.

Развитие химии и металлургии золота, серебра и платиноидов Украины, России, США, Китая и других стран, как и металлургии высокочистых редких металлов [1, 2], являющихся фундаментом новой техники и промышленности, будет зависеть от политики государств в этой области, выбора приоритетов, стимулирования зарождающихся новых отраслей промышленности, например, нанотехнологий получения золота, серебра и платиноидов [3, 4], и может иметь стратегическое значение для восстановления экономик в странах с рыночной экономикой в целом. Поэтому в книге приведены как известные технологии извлечения золота, серебра и платиноидов из руд, новые технологии получения концентратов благородных металлов, прошедшие испытания временем, так и новые перспективные технологии выщелачивания и разделения многокомпонентных золото-, серебро- и платиноидосодержащих систем, делающие лишь первые шаги. Особое внимание в книге уделено теоретическим вопросам химии и технологии гравитационного обогащения золота и серебра, которые интенсивно разрабатывал Кирилл Леонидович Козин, результаты которого приведены в 4-й главе книги. Большое внимание в книге также уделено технологиям глубокой очистки золота, серебра и платиноидов с получением высокочистых металлов.

В заключение следует отметить, что зеркалом благополучного развития и функционирования любого Государства, в том числе Украины, России и других стран, является их положительная демография – рост народонаселения страны, составляющими которого являются: высокая рождаемость, низкая смертность, плановая подготовка кадров высокой квалификации, избыток рабочих мест на промышленных и частных предприятиях, являющихся следствием высокого уровня механизации и автоматизации производств, и отсутствие эмиграции, которая приводит к потере лучших, инициативных кадров и пр. При отрицательной демографии Государство движется к порогу своего существования и в таком Государстве не может быть организована добыча золота – светлого металла, олицетворяющего Жизнь.

ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В МИРЕ

1.1. Физико-химические свойства и применение золота и серебра в промышленности и ювелирных изделиях

Золото. Первое самородное золото на нашей планете Земля было найдено в 4-ом тысячелетии до нашей эры в долинах пересохших рек Аравийской пустыни по [1]. За всю историю человечества добыто примерно 180 тыс. т золота, причем 20 тыс. т до 1850 года и 160 тыс. т после.

Авторы [2] считают, что суммарная добыча золота с древних времен до открытия Америки (1493 г.) составила 12570 т, а за период с XVI по XIX век, включительно было добыто 15160 т. Предполагают, что к началу XXI в. суммарная добыча за всю историю человечества должна составить не менее 180 тыс. т золота, что отвечает примерно половине золота, оставшегося в месторождениях, которое оценивается в 100–120 тыс. т. Причем, из них только 25 % контролируется центральными банками и Международным Валютным Фондом [3].

По данным [4] за всю историю золотодобычи к 2002 г. в мире было добыто из недр 142,6 тыс. т золота. Из них 15 % (21,6 тыс. т) составили безвозвратные потери, в том числе затраты на промышленное использование золота. А из оставшихся 121 тыс. т золота 33 тыс. т находятся в официальных золотых резервах центральных банков мировых финансовых институтов и 88 тыс. т – в частных коллекциях золотых монет, слитков и ювелирных изделий и свободного золота, тесно связанных с рынком золота.

Вечным спутником золота с давних пор (V-VI в. до нашей эры) было серебро. Серебро интенсивно добывали в Греции (Лаврийские рудники), Испании, Карфагене. Открытие Америки привело к открытию богатейших месторождений серебра. Богатейшие месторождения серебра в горах Кордильер протянулись от Аляски до Огненной земли, Мексики, Канады,

Бразилии, США и др. На долю Американского континента приходится более 55 % серебра мира. Из оставшихся 45 % серебра большая часть приходится на Австралию и Россию. Из литературных источников известно, что из недр нашей Планеты уже извлечено более 700 тыс. т серебра. Из них на долю Мексики приходится 200 тыс. т.

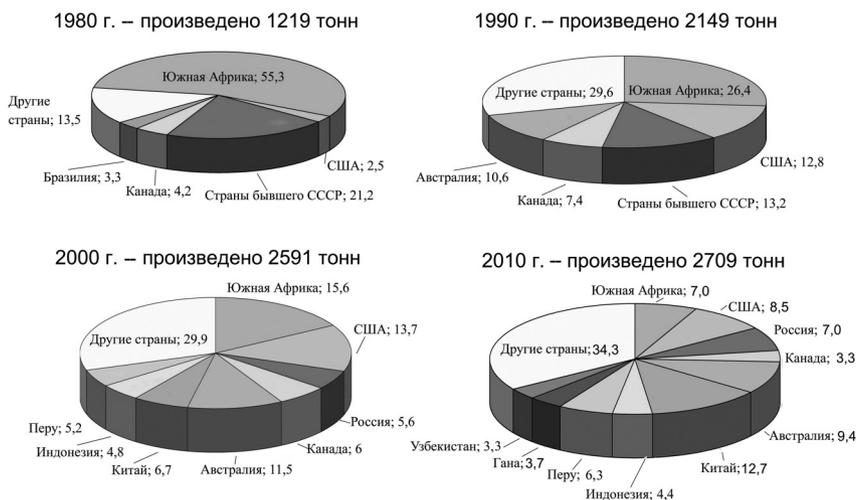


Рис. 1.1. Структура мировой добычи золота в 1980-2010 гг., т, (по странам, %).

Интерес к золоту, серебру и, как будет показано, к платиноидам, рутению, родию, палладию, осмию, иридию и платине – вечен. Последнее обусловлено тем, что золото, серебро и платиноиды обладают уникальными физико-химическими свойствами: высокой коррозионной стойкостью и, как следствие, износостойкостью, изделия из золота и серебра отличаются необычайной красотой, электропроводностью и теплопроводностью, коррозионной стойкостью, платиноиды также и каталитическими свойствами, которые широко используются в химии и химической технологии. За совокупность приведенных свойств их называют благородными металлами.

С глубоких веков золото являлось символом Солнца и света и как следует из древней истории египетских фараонов – мерой величия, благородства, богатства, царственности и бессмертия. Золото и серебро уже более столетия используются в различных областях науки, в приборостроении, в новой технике и в последние 25 лет – в нанотехнологиях [5-7].

Способность золота отражать лучи света как в области видимого спектра, так и инфракрасного излучения, используется в космонавтике для защиты от теплового излучения космических аппаратов. С этой же целью, стекла шлемов космонавтов и иллюминаторы космических кораблей и станций покрывают слоем золота определенной толщины. Ценные физико-химические свойства золота и серебра проявляются ими в полной мере в состоянии высокой степени чистоты. Благодаря использованию золота, серебра и платиноидов высокой чистоты активно развиваются такие области новой техники как опто-, микро- и наноэлектроника и на их основе современная электронная промышленность [8-17]. Золото и серебро применяются при изготовлении специальных сплавов, полупроводниковых диодов, транзисторов, интегральных микросхем и вспомогательных устройств – переключателей, низкоомных разъемов, клемм для высокочастотной техники [6, 7]. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам металлическое золото и серебро сыграли выдающуюся роль при создании космического приборостроения в начале развития и становления космической эры.

Последние 25 лет характеризуются стремлением исследователей и инженерных работников получить наноразмерные пленки, сферические частицы, трубки, у которых хотя бы один из трех линейных размеров был бы сопоставим с нанометром, составляющим $1 \cdot 10^{-9}$ м. Особый интерес для микро- и наноэлектроники представляют наноструктурированные частицы и осадки золота и серебра, платины и палладия. Известно, что коллоидные частицы золота и серебра, представляющие собой нанокластеры, использовали в практике получения цветного стекла еще в IV веке н.э. [12]. После осознанного синтеза нано-

кластеров и наночастиц, развития технологий синтеза квантовых точек, квантовых диполей, нанотрубок, экзотических шаров фуллеренов в 1998 г был создан первый нанотранзистор. Еще через 4 года появились «работающие наноустройства, собранные из отдельных атомов или молекул», а также новые материалы, синтезированные на основе новых нанотехнологий [12].

Значительное количество золота и серебра используется в банковской сфере для изготовления золотых и серебряных монет и создания золотых и валютных запасов. Вследствие уникальных физико-химических свойств золото, серебро и платиноиды – платина, иридий, палладий, родий и рутений, широко используются в оборонной промышленности, ракетостроении, лазерной технике, приборостроении химии, электрохимии, химической промышленности, Предприятия этих отраслей серийно изготавливают устройства и приборы повышенной точности и надежности.

Сложные электронные приборы с основными датчиками на основе полупроводниковых материалов, золота и серебра и сплавов платины, используются в космонавтике и космической технике, в атомной энергетике и оборонных комплексах, в медицине, химических источниках тока, топливных элементах для электромобилей, для плакирования труб и реакторов химической промышленности, окрашивания стеклянных изделий и пр. Широко использовались серебро в течение более ста лет в кинематографии, фотографии (5,5 тыс. т в 2006 г) и продолжает использоваться в рентгенографии и металлографии и микрофотографии (рис. 1.2). Активно продолжаются научные исследования, связанные с получением и применением благородных металлов в самых различных областях современной медицины, науки, новой техники и промышленности [12-18]. Больше века сплавы золота, платины, палладия, иридия и серебра используются в стоматологии (рис. 1.2).

В настоящее время разработан ряд износостойких сплавов для стоматологии на основе золота и платиноидов. Так, сплав Касдент на основе золота и платинидов, %: Au 70-74, Ag 11,5-



Рис. 1.2. Структура потребления золота в мире в 2007 г, тонн [5].

13. Pt 3-4, Ir 0,2-0,5, Zn 0,5-0,9, Cu 9-11, используется для изготовления бюгельных зубных протезов [19], а также золотых коронок [20]. Широко используются в стоматологии такие сплавы как Плагодент (состава, %: Au 85-86, Pt 9-10, Pd 4-5, по 0,5-1,0 Cu и Sn), Палладент (% Pd 60 и Au10) и Витирий (%: Au 87,2, Pt 8,8, Pd 1,3, Ag 0,4) [21].

Широко используются серебро, платина и палладий в химических источниках тока, платина, палладий и родий – в качестве катализаторов в системах топливных элементов для электромобилей и в космической технике. Важнейшую роль для прогресса в электронной промышленности и в новой технике наряду с редкими металлами играют высокочистые благородные металлы [12-14, 18, 22-25]. Высокочистое золото используют в качестве тонких проволочных (20-40 мкм) или пленочных проводников, токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах, для монтажа транзисторов и интегральных схем, для контакторов в ответственных штепсельных разъемах [8-18, 22-24]. Высокочистое серебро также широко применяется в опто– и микроэлектронике, приборостроении, в метрологии [24-26]. Некоторые из благородных металлов и их соединений проявляют высокие значения термо-ЭДС (платина, иридий,

родий), биологическую совместимость (золото, палладий, серебро), биофильность (золото), противораковые свойства (соединения платины в форме цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂] [27, 28], а также циклоплатам и карбоплатин [29].

Лидирующие позиции в мировом потреблении золота занимает ювелирная промышленность. Расход золота на производство ювелирных изделий вырос с 1645 т в 1988 г. до 3828 т в 1998 г., а в 2007 г. – несколько снизился и составлял 2401 т (67 %) (рис. 1.2) [16]. Активно используется золото в электронике, составившее в 2007 г., как видно из данных рис. 1.2, 311 т (9 %). Для тезаврации слитков используется в мире 236 т (7 %) золота. В виде инвестиций на валютных биржах мира потребляется 207 т (6 %) золота, а для изготовления монет и медалей – 210 т (6 %), в стоматологии – 58 т (2 %), в других отраслях – 92 т (3 %). Всего в 2007 г. в мире было израсходовано 3515 т золота [30]. Использование золота и серебра в электронике растет из года в год. Причем расходы серебра в электронике на порядок выше, чем золота и в настоящее время составляют 3500 т.

Золото принадлежит к первой группе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (ПСЭМ) и располагается в шестом периоде между платиной и ртутью (см. рис. 1.3). Порядковый номер золота 79, атомная масса 196,96654.

VIII			Ib		
26 55.84731 [Ar] 3d ⁶ 4s ² Fe Железо	27 58.933188 [Ar] 3d ⁷ 4s ² Co Кобальт	28 58.71 [Ar] 3d ⁸ 4s ² Ni Никель	29 63.546 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ Cu Медь		
44 101.07 [Kr] 4d ⁷ 5s ¹ Ru Рутений	45 102.905512 [Kr] 4d ⁸ 5s ¹ Rh Родий	46 106.44131 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰ Pd Палладий	47 107.868 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ Ag Серебро		
76 190.2 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² Os Осмий	77 192.21606 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² Ir Иридий	78 195.085865 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ Pt Платина	79 196.96655 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ Au Золото		

Рис. 1.3. Фрагмент Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, включающий триады железа, палладия, платины и элементов Ib подгруппы меди.

Сокращенная электронная конфигурация золота соответственно равна: $5d^{10}6s^1$. По данным [31] золото проявляет переменную степень окисления: 0, +I, +III. Золото не образует природных изотопов, но образует два радиоактивных изотопа ^{195}Au и ^{198}Au с периодом полураспада 183 сут и 2,696 сут соответственно. Золото также образует 9 изотопов ^{192}Au – ^{201}Au с энергией образования 1520560–1586660 кэВ, которые стабильны во времени [31]. Детально физико–химические свойства золота, серебра и других благородных металлов рассмотрены в табл. 1.1.

Серебро. Серебро является вторым по значению благородным металлом после золота. Серебро в ПСЭМ располагается также в I-й группе в 5-том периоде между палладием и кадмием под номером 47. сокращенная электронная конфигурация серебра имеет вид $4d^{10}5s^1$. серебро проявляет переменную степень окисления, равную: 0, +1 [31]. Серебро в природе образует естественную смесь двух устойчивых изотопов с массовыми числами 107 (51,88 % масс) и 109 (48,18 % масс.). Искусственно получено 24 радиоактивных изотопов с периодом распада от 7,45 суток до 127 лет [31].

В природе золото и серебро встречается в самородном состоянии в сплаве электрум (AuAg_x ; $x = 0,43-0,82$) и в соединениях Au_2Bi – мальдонит–висмутовое золото; $\text{AgBi}^{3+}\text{S}_2$ – матильдит; Au_4CuTe – бессмертовит; $(\text{AgBi}^{\text{III}})\text{S}_5$ – павонит; $(\text{AgBi}_3^{\text{III}})\text{Se}$ Гохдановичит; $(\text{AgBi}^{\text{III}})\text{Te}_2$ – Вольнскит; AgBr – бромаргирит; $(\text{AgCu}_2)\text{As}$ – Кутинаит. Золото и серебро образуют также соединения с халькогенидами (серой, селеном и теллуром): $(\text{AuAg})_3\text{S}_2$ – эйтенбогардтит; $(\text{AuAg})_3\text{Se}_2$ – фишессерит; $\text{AuAg}(\text{Te}_4)$ – сильвинит; $(\text{AuAg}_3)\text{Te}_2$ – петцит; Au_2Bi – мальдонит; $\text{AuCu}(\text{Te}_4)$ – костовит; $\text{AuPb}_5\text{SbTe}_3\text{S}_{5-8}$ – нагиагит; AuSb_2 – ауростибит, AuTe_2 – калаверит, Ag_2S – акантит; $\text{Ag}_{(1-x)}\text{Sb}_x$ – алларгентут; Ag_2Se – науманит; $\text{Ag}_4(\text{Se})\text{S}$ – агиларит; AgTe – эмприссит; Ag_2Te – гексит; $(\text{Ag}^1\text{TePbAs}_2)\text{S}_5$ – гатчит. Золото в природе образует 11 минералов, а серебро – 51 минерал [31].

Из мирового опыта известно, что золото, серебро и платиноиды обладают уникальными физико-химическими свойствами: высокой коррозионной стойкостью и механической изно-

Таблица 1.1. Основные физико-химические свойства меди и благородных металлов [13, 22, 24]

Свойство	Cu	Ag	Au	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомн. масса	63,55	107,87	196,97	101,07	102,90	106,4	190,2	192,2	195,09
R	157,0	150,6	159,7	148,3	149,0	152,4	149,8	150,3	153,7
d, г/см ³	8,96	10,491	19,32	12,45	12,41	12,02	22,61	22,65	21,45
T _{пл} , К	1357,6	1235,1	1337,6	2523	2236	1827	3320	2707±7	2045
T _{кип} , К	2836,0	2400	3150	4423	3970	3237	5300	4850	4100
ΔH _{пл}	13,5	11,0	12,0	38,0	27,0	16,0	31,0	26,0	19,0
ΔH _{субл}	337,6	284,9	368,8	647,4	560,9	371,9	784,1	664,1	563,4
ΔS _{пл}	2,30	9,15	9,38	15,18	12,21	9,25	9,56	9,64	9,58
ρ	1,694	1,59	2,44	7,16	4,7	10,3	9,5	5,3	10,58
Y	7,7264	7,574	9,223	7,36	7,46	8,33	8,7	8,96	
W	4,40 4,544*	4,3; 4,75*	4,30; 5,31*	4,60; 4,55*	4,75	4,8	4,7	4,7; 5,85*	5,32; 5,7±0,1*

где R – атомный радиус, нм d – плотность, г/см³; ΔH_{пл}, ΔH_{субл} – изменение энтальпии плавления и сублимации, кДж/моль; ΔS_{пл} – изменение энтропии плавления, кДж/(моль К); ρ – удельное электрическое сопротивление, мкОм • см²; Y – первый ионизационный потенциал, эВ; W – работа выхода электрона из монокристалл (*) и поликристалла (остальное) по [34].

состоятельностью. Изделия из золота, серебра, палладия отличаются необычайной красотой, тепло– и электропроводностью, отражательной способностью. С глубоких веков золото являлось символом Солнца и света и как следует из древней истории египетских фараонов – мерой величия, богатства, царственности и бессмертия.

Основные физико-химические свойства меди, серебра и золота – металлов 1-й b-подгруппы и благородных металлов–платиноидов VIII-й группы ПСЭМ приведены в таблице 1.1 [24, 32, 33]. Из таблицы видно, что в каждой из триад Ru-Rh-Pt и Os-Ir-Pt максимальные температуры плавления и кипения, теплоты плавления и сублимации наблюдаются у первого элемента триады, а минимальные – у последнего. Характер

этих зависимостей соответствует аналогичной для энергии межатомной связи. Между тем электрическое сопротивление имеет минимальное значение для второго элемента триады. Такие же свойства проявляет и триада Cu-Ag-Au, в которой максимальную температуру плавления имеет медь. Физические свойства золота и серебра зависят даже от малых количеств примесей, в том числе и платиновых металлов. Низкая твердость, пластичность, высокий предел прочности на обрыв при растяжении и другие механические свойства исследуемых образцов золота и серебра зависят от условий их обработки [22, 24]. Из слитка золота весом, равным тройской унции (30,1035 г), можно вытянуть проволоку длиной более 100 км или выковать пластину площадью 4 м² [25].

1.2. Добыча золота и серебра, спрос и потребление.

История золота, называемого «вечным металлом», и драгоценного металла – серебра, со времен глубокой древности и до наших дней полна примеров захватнических войн, золотых «лихорадок», убийств, грабежей и истреблением целых народов, осуществляемых армиями правителей, авантюристами и грабителями. Полна драматизма история открытия и освоения Америки, Аляски и Австралии, в которых золото служило причиной невероятных тягот и лишений, а зачастую трагедий коренных народов. По данным разных авторов во время золотой лихорадки в Калифорнии в результате насилия и болезней погибло от 50 до 90 % коренного населения [8]. Много жизней унесли золотые лихорадки в 1838 г в Сибири (Россия), в 1848 г в Калифорнии (США), 1851 г – Новый Южный Уэльс (Австралия), 1886 г – Витватерсранд (Южная Африка), 1896 г – Клондайк (Канада), когда золотоискатели находили легкодоступные золотые жилы, золотые самородки весом в несколько килограммов, концентрированные залежи самородного золота и др. Известны миру эпохи алхимиков – «творцов» золота, длившиеся не одну тысячу лет.

В настоящее время для масштабной добычи золота используют индустриальные методы. В истории добычи золота следует выделить три революционизирующих добычу золота этапа.

Первый этап охватывает от 6 тыс. лет до нашей эры (н.э.) до 1850 г, то есть протяженностью $\Delta\tau = 7850$ лет. Этот период можно назвать эрой эмпирической гравитации. Искатели золота, используя разность удельного веса золота (19.3 г/см^3) и пород (2,8–3,5) примитивным способом с использованием воды или ветродувок (ветра) выделяли золото. Второй этап простирается с 1850 г. по 1980 г ($\Delta\tau = 130$ лет) и называется эрой цианидного выщелачивания. В этот период получила развитие цианидная гидрометаллургия золота. Третий этап – с 1980 до наших дней ($\Delta\tau = 30$ лет) следует назвать эрой гравитационного обогащения и кучного выщелачивания. Все вышеприведенные этапы характеризуются небывалым ростом добычи золота по отношению к предыдущему этапу в связи с увеличением производительности труда при применении новых технологий добычи золота. В течение первого этапа длительностью $\Delta\tau = 7850$ лет было добыто в мире 20 тыс. т золота, что составляет в среднем $Q_{\text{средн.}} = 2,54 \text{ т/год}$. За второй этап протяженностью $\Delta\tau = 130$ лет (в 60 раз короче первого этапа) было добыто 100 тыс. т золота, что отвечает $Q_{\text{средн.}} = 769 \text{ т/год}$. Следовательно, во втором этапе производительность добычи золота выросла примерно в 303 раза.

В третьем этапе с $\Delta\tau = 30$ лет было добыто 60 тыс. т золота и, следовательно, $Q_{\text{средн.}} = 2000 \text{ т/год}$, что в 2,6 раза выше производительности предыдущего периода.

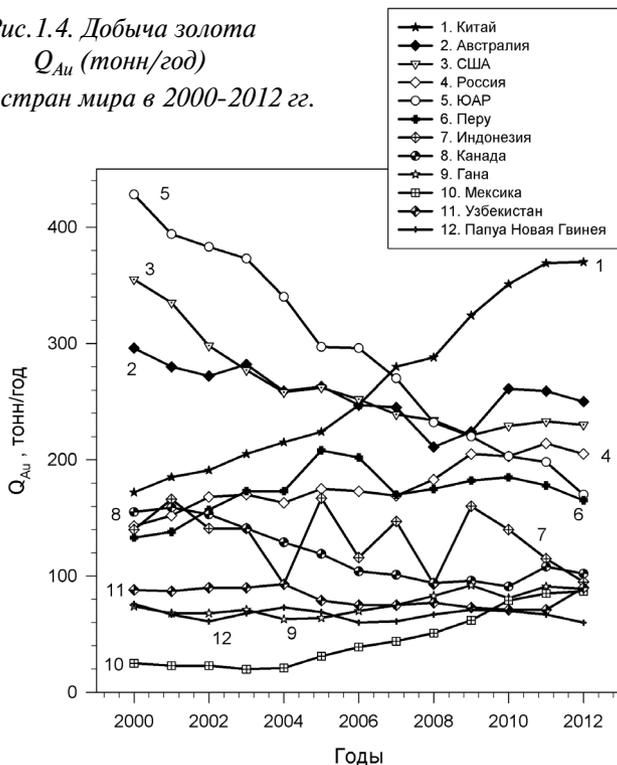
Интенсивный рост добычи золота начался в 1996–1997 гг. и к 2000 г добыча золота в мире удвоилась и достигла 2618 т/г. Исходя из линейного роста добычи золота во времени, начиная с 1980 г, авторы [43] рассчитали, что в 2010 году добыча золота в мире должна была составить $3320 \pm 20 \text{ т/год}$, но наступивший мировой финансово-экономический кризис в августе 2008 г внес свои коррективы (см. далее).

В 1992 г мировая добыча золота составила 2198 т, в том числе (в тоннах) в ЮАР – 611, США – 296, бывшие соцстраны – 253, Австралия – 243, Канада – 158, КНР – 140. К 2001 г был достигнут максимум мировой добычи золота, составивший 2649 тонн. Распределение мировой добычи золота в ряде стран мира в 1980 по 2012 гг. приведено в табл. 1.2. Видно, что Китай уже четыре

Таблица 1.2. Динамика производства золота по странам с 2000 по 2012 год

Страны (по алфавиту)	Добыча золота по годам, т												
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Австралия	296	280	272	282	259	263	247	245	211	224	261	259	250
Гана	74	68	68	71	63	64	70	75	83	92	81	91	89
Индонезия	140	166	141	141	93	167	116	147	93	160	140	115	95
Канада	151	159	153	141	129	119	104	101	94	96	91	108	102
Китай	172	185	191	205	215	224	247	280	288	324	351	369	370
Мексика	25	23	23	20	21	31	39	44	51	62	79	85	87
Папуа Новая Гвинея	76	67	61	68	73	69	60	61	67	71	70	67	60
Перу	133	138	157	173	173	208	202	170	175	182	185	178	165
Россия	143	152	168	170	163	175	173	169	183	205	203	214	205
США	355	335	298	277	258	262	252	239	234	221	229	233	230
Узбекистан	88	87	90	90	93	79	75	75	77	73	71	71	90
ЮАР	428	394	383	373	340	297	296	270	232	220	203	198	170
Итого 12 стран	2060	2054	2005	1880	1958	1881	1876	1788	1930	1964	1988	1913	
Другие страны	506	539	532	583	589	564	598	568	621	654	745	824	787
Всего в мире	2591	2593	2537	2594	2469	2522	2479	2444	2409	2584	2709	2812	2700

Рис. 1.4. Добыча золота
 Q_{Au} (тонн/год)
 в ряде стран мира в 2000–2012 гг.



года подряд (с 2007 г) занимает первое место в мировом рейтинге производителей золота. Австралия, ЮАР, США и Россия занимают соответственно второе, третье, четвертое и пятое места в мировом рейтинге.

За пределами первой десятки наиболее значимыми странами в мировом производстве золота являются: Папуа-Новая Гвинея, Чили, Колумбия, Гана, Казахстан, Мали, Мексика, Марокко, Филиппины, Танзания [46].

Наглядно успехи первой десятки стран в мировой добыче золота за период 1982–2000 г демонстрирует диаграмма, приведенная на рис. 1.4. Анализ показывает, что Китай в 2009 г в 1,49 раза превысил добычу золота в Австралии, в 1,48 раза – в ЮАР, многие десятилетия возглавлявшей добычу золота в мире, в 1,54 раза – в США и в 1,55 раза – Россию. Лидерами в

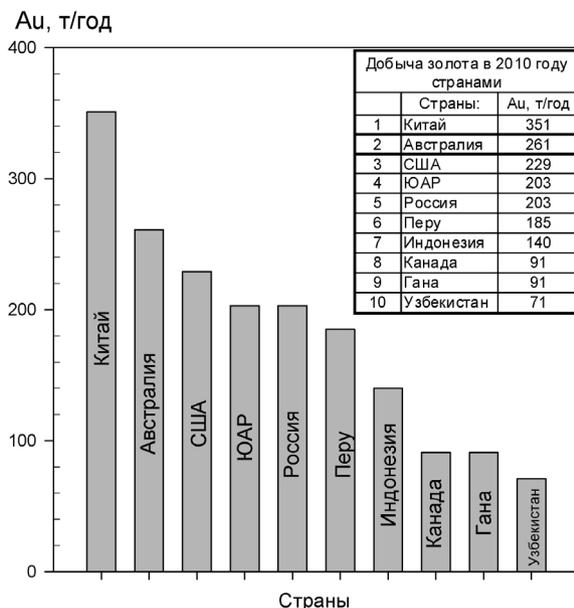
Таблица 1.3. Места производителей золота в мировом рейтинге по данным GFMS [44, 45]

2006	2007	2008	2009	2010	место/тонн	2006	2007	2008	2009	2010
3	1	1	1	1	Китай	247	280	288	330	345
2	3	4	2	2	Австралия	247	245	211	223	295
1	2	3	3	4	ЮАР	296	270	232	222	190
4	4	2	4	4	США	252	239	234	214	230
6	6	5	5	5	Россия	173	169	183	213*	190
5	5	6	6	6	Перу	202	170	175	180	170
7	7	8	7	7	Индонезия	116	147	93	146	120
8	8	7	8	9	Канада	104	101	94	95	90
10	9	9	9	8	Гана	70	75	83	87	100
9	10	10	10	10	Узбекистан	75	75	77	74	90
11	11	11	11	11	Папуа-Новая Гвинея	60	61	67	68	70
					ВСЕГО в мире:	2486	2473	2409	2553	2709

мировой добыче золота в 2008–2009 гг. продолжают оставаться Barrick Gold, Newmont Mining, AngloGold Ashanti, Gold Fields с производством золота $238,3 \div 103,5 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$.

Как правильно отмечено Л.Ф. Мызенцевой [4] «отсутствие естественной меры обеспечения» доллара США «(до 1971 г. ею служило золото) становится прямой угрозой» устойчивому развитию мировой экономики. Многие экономисты считают, что грянувший в августе 2008 г мировой финансово–экономический кризис обусловлен сотнями триллионов пустых долларов США, рекой текущих из под печатных станков Министерства финансов США. В мире сложилась ситуация когда минеральные ископаемые многих стран мира, в том числе благородных и редких металлов скупаются практически за бесцень.

В таблице 1.2 приведены данные по объему добычи золота в некоторых странах. Как видно, крупнейшими производителями золота в мире в 1980–2010 гг. являются Китай, ЮАР, США,



*Рис. 1.5.
Добыча золота
в 2010 г.
ведущими
странами
мира, т.*

Австралия, СНГ, Индия, Япония. По объему производства золота среди стран СНГ Россия занимает первое место, а в мире – пятое место (213 т/г), Республика Узбекистан – второе место, а в мире – восьмое, добывая 70-90 т золота в год [12]. Государственный комитет республики по драгоценным металлам намеревался осуществить комплекс мер с целью удвоения объема производства золота к концу 2010 г. Потенциальные возможности в республике имеются, так как в настоящее время разрабатываются только 12 месторождений золота из тридцати имеющихся на балансе. Добыча золота в Канаде, КНР и Бразилии также достигла значительных объемов. Из таблицы также следует, что Индия, США, Австралия, Канада, КНР и Великобритания наращивают объемы производства золота из года в год. В таких странах как ЮАР, СНГ, Япония, Канада, Бразилия, Италия, Германия и Франция наметился спад объемов производства золота [19-21]. Интересно, что Гана, Перу и Чили в 1996 г. произвели значительное количество золота, составляющее 50.079 [22], 64.811 [23] и 53.810 т [24] соответ-

ственно. Китай нарастил производство золота с 110 т в 1991 г [26] до 340.88 т в 2010 г.

Цена золота на мировом рынке, как видно из рис. 1.6 претерпевает спады и подъемы и в 1984/1985/1991/1995/1997 г.г. составляла соответственно (долл./кг) 9800/10500/11300-12200/13500/12025-12345. Колебания цен на золото, начались в 1997 г. Резкий спад цен на золото до 9500 – 10000 долл./кг (250 долл. за тройскую унцию, равную 31.1035 г). В октябре 1999 г. после проведения Банком Англии очередного аукциона по продаже половины своего запаса золота (315 т) цены неожиданно выросли до 9002–9645 долл./кг (280-300 долл. за тройскую унцию).

На аукцион было выставлено 25 т золота, а спрос на золото достиг 200 т, то есть превысил предложение в 8 раз. Особенно активно закупают золото ювелиры Индии и стран Юго-Восточной Азии, оправившиеся от кризиса. Цена золота резко пошла вверх. Оправдались прогнозы, что в 2005 г. цена на золото начнет расти и может быстро достичь 580 долл. за тройскую унцию (соответствует 18648 долл./кг) [30], т.е. возрастет примерно в 2 раза по сравнению с 1984 и 1998 г.г. Следует отметить, что во время золотой лихорадки в Калифорнии (1848-1850 г.г.) цена золота была минимальной и колебалась около 664 долл./кг (20 долл. США 67 центов за тройскую унцию), а максимальная цена золота пришлось на середину января 1980 г. и составляла 25720 долл./кг (850 долл. за тройскую унцию) [11]. О манипуляциях и заговоре по снижению ценны золота ниже его себестоимости и действии Комитета GATA в 2001 г см. [69].

Из приведенных данных в таблице 1.2 видно, что лидером добычи золота в мире является Китай. Китай планирует увеличить государственные запасы золота на 4000 тонн, а также расширить торговлю золотом в стране.

Известно, что лидером в мире по величине золотых резервов является США, которые даже во время потрясения финансово-экономического кризиса 2008-2010 гг. сохраняют наибольший золотой запас в мире, равный 8133,5 т золота.

В табл. 1.4 приведена добыча золота крупнейшими компаниями мира в 2009-2011 гг. Как видно, наибольшую добычу

золота получали в 2008 и 2009 г.г. канадская компания Barrick Gold 238,3 т Au и 230,8 т Au соответственно. Снижение добычи в 2009 г. составило 3,15 %. Компания ЮАР Gold Fields и канадские компании Goldcorp (а), (б) закончили 2009 г. с положительным сальдо 3,2 и 14,4% [44, 45].

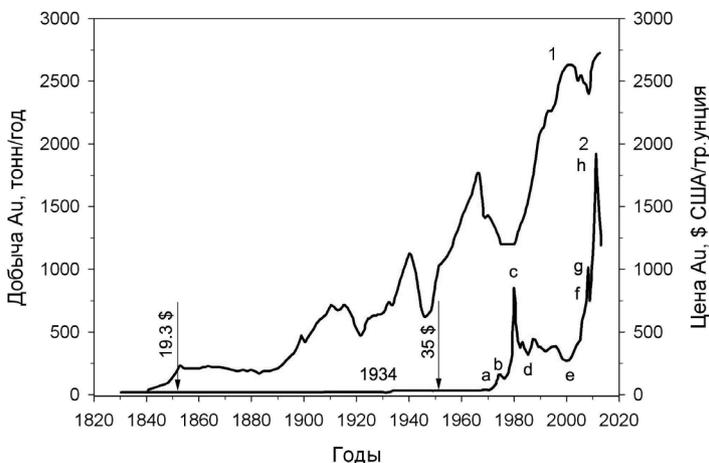


Рис. 1.6. Зависимость добычи золота в мире (1) и роста цен на золото (2) во времени, за период, охватывающий более 170 лет (1840-2012 гг.)

Таблица 1.4. Добыча золота крупнейшими золотодобывающими компаниями мира

Компании	Добыча золота по годам, т			Изменение (2011-2010)	
	2009	2010	2011	т	%
BarrickGold	230,9	241,5	239,5	-2	-0,8
NewmontMining	161,9	167,7	161,7	-6	-3,6
AngloGoldAshanti	143	140,4	134,7	-5,7	-4,1
GoldFields	106,7	102,5	101	-1,5	-1,5
Goldcorp	75,3	78,4	78,5	0,1	0,1
NewcrestMining	49,2	72,8	76,9	4,1	5,6
KinrossGold	64,0	68	76,2	8,2	12,1
Navoi MMC	62,0	66,5	66,5	0	0,0
PolyusGoldInt	38,0*	43,1	46,6	3,5	8,1
HarmonyGold	45,2	41,7	40,3	-1,4	-3,4

*В 2009 году PolyusGoldInt не входил в десятку крупнейших компаний.

В табл. 1.5 приведены данные о золотых запасах в 2008 г некоторых государств мира, Международного валютного фонда, SPDR акции и Европейского Центрального Банка с комментариями [3, 47].

Таблица 1.5. Золотой запас некоторых стран мира, международного валютного фонда и Европейского Центрального Банка [47]

№ п/п	Страны	Золотой запас, т	№ п/п	Страны	Золотой запас, т
1	США	8135,1	10	Португалия	417,5
2	Германия	3427,8	11	Тайвань	423,3
3	Франция	2825,8	12	Россия	386,6 (608)
4	Италия	2451,8	13	Индия	357,7
5	Швейцария	1290,1	14	Венесуэла	357,1
6	Нидерланды	694,9	15	Великобритания	310,8
7	Япония	765,2	16	Австрия	302,5
8	Китай	600,0		Остальные страны мира	4219,4
9	Испания	457,7		ИТОГО	27423,6

Для обеспечения национальной экономической безопасности стран их правительства создают стратегические запасы золота, серебра, драгоценных и редких металлов. Государственные запасы золота (ГЗЗ) в ведущих странах мира составляли в 1997 и 2008 г.г. соответственно: США – 8118–8141 т [8, 36] и 8133,5 т [World Gold Council, 2008], что отвечает 79,8% от общего объема ГЗЗ золотовалютных резервов мира. ГЗЗ Германии – 3701 и 3417,4 т, Франция – 3182 и 2586,9 т, Италия – 2592 и 2451,8 т, Швейцария – 2590 и 1133,9 т,

Голландия – 1352, Нидерланды – 1012 и 621,4 т, Бельгия – 974, Япония – 754 и 765,2, Великобритания – 715, Австрия – 404, Китай 395 и 600 т, Индия 357. В Российской Федерации при объеме производства 131,9 т/год ГЗЗ на 1.07.95 г. составил 278 т, а в 1997 г. снизился до 230 т [36], в 2005 и 2009 г. ГЗЗ увеличился до 386 и 608 тонн соответственно. ГЗЗ Швеции составляет 185 т золота; Польши – 103; Казахстана – 54 и 67,7 т, Румынии – 100 и т.д.

ГЗЗ Украины в 2008 г составил 26 т. В начале 1996 г. государственный запас золота Южной Кореи составлял 2700 т [8]. В настоящее время в мире пять шестых наличных запасов золота хранится в государственных и коммерческих банках, в Европейском Центральном Банке (12574 т), в 11 Центральных Банках Евросоюза (747 т), в Международном Валютном Фонде 3214 и 3217,3 т).

Государственные запасы золота стран Европейского Союза составляют 11664 т [37]. Операции с золотом также проводит Международный валютный фонд (золотой запас равен 3217,3 т золота), Европейский Центральный банк (536,9 т золота), Фонд акций золотодобывающих компаний (1134,0 т золота), Банк международных расчетов (185,8 т золота). С учетом государственных запасов золота (27423,6 т) и запасов золота, сосредоточенных в валютных фондах, Европейском Центральном банке и других, приведенных выше, золотой запас мира составит 32497,6 т золота.

Суммарный золотой запас стран мира в 2008 году составлял 27423,6 т. Из данных рисунка 1.8 следует, что в 2013 г. резерв золота в мире составляет 31575,1 т, а международный валютный фонд владеет 2814 тоннами золота. Интенсивно накапливают свои резервы золота 10 стран (см. врезку к рис. 1.8), среди которых первое место занимают США.

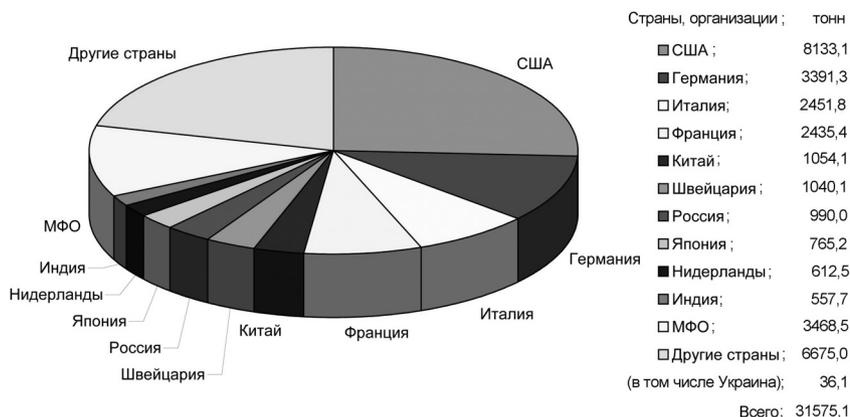


Рис.1.7. Мировой резерв золота в 2013 г. Распределение по странам и международным финансовым организациям.

Зависимость роста добычи золота в мире (1) сопровождается снижением цены на золото, также как и наоборот, снижение добычи золота приводит к росту цены на золото. Наглядно такая зависимость видна из данных рис. 1.8.

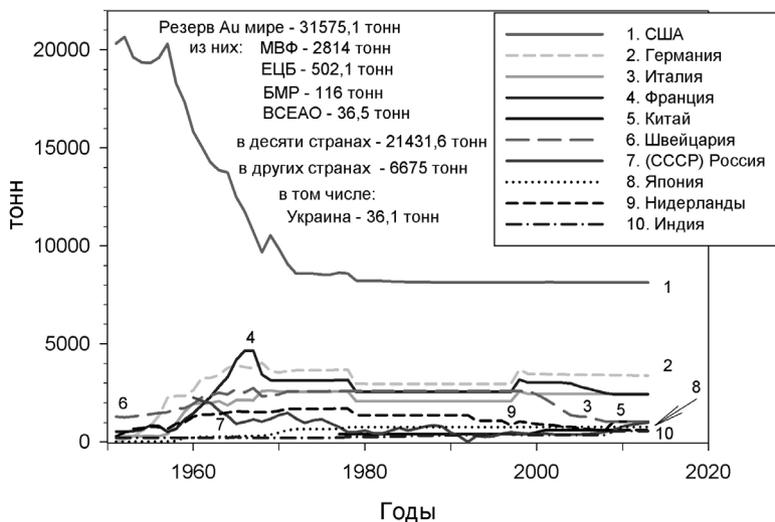


Рис. 1.8. Изменения запасов золота в некоторых странах за период с 1950 по 2013 г.

Интересно, что в Российской империи в 1914 г. государственный запас золота составлял 1306,9 т, а на 1 января 1915 г. при объеме производства золота 48,1 т/год был равен 1337,9 т. В СССР в 1941 г. годовой объем производства золота составлял 174,1 т/год, за время войны 1941-1945 гг. он снизился и в 1953 г. составлял 117,1 т/год, а государственный запас равнялся 2049,8 т. В 80-тые годы государственный запас при объеме производства золота 260-304 т/год сильно уменьшился и составлял 680-850 т. В 1991 г. производство золота в СССР упало до 168,1 т/год, а госзапас золота уменьшился до 484,6 т. Кроме государственных запасов золото во многих странах мира (США, Франция, Швейцария и др. золото находится в коммерческих банках под залог [48-66].

Золото извлекается не только из золотосодержащих руд и россыпей, но и из анодных шламов рафинирования меди, промпродуктов свинцовых производств, вторичного сырья. Например, во Франции только 2,8 т/год золота извлекается из золотосодержащих руд, а текущие потребности в золоте – электронной промышленности, автоматизации производств, стоматологии, ювелирной промышленности покрываются в основном за счет вторичного золота, выпуск которого составляет 30-50 т/год. Ежегодно Францией потребляется золота 38-39 т.

Следует отметить, что эти цифры незначительны в сравнении с резервами Французского Банка – 3000 т и частных вкладчиков – 5000 т [39]. Интересные данные о расходе золота в СССР и странах СНГ на покрытие внутренних нужд и на экспорт приведены в работе [40] (см. табл. 1.6). Как видно, начиная с 1989 г. потребление золота на покрытие внутренних нужд и экспорт превышал его годовую добычу, а в 1990 г. это превышение составило рекордную величину – 200,5%. Превышение расходования золота над его производством привело к быстрому уменьшению государственного запаса – от наибольшего значения в 1953 г. (2049,8 т) до минимального госзапаса золота в 1997 г. (230 т).

Таблица 1.6. Поступление и расход золота в России и странах СНГ в 1986-1991 г.г. [40]

	Годы						
	1986	1987	1988	1989	1990	1991	Всего за 1986-1991
Потребление, т	177,8	155,6	210,6	372,1	605,4	431,1	1521,5
В том числе: на внутренние нужды, т	102,8	107,6	114,6	126,6	130,8	112,0	582,4
На экспорт, т	75,0	48,0	96,0	245,5	474,6	319,1	939,1
Поступление от производства, всего	271,3	260,0	277,6	304,0	302,0	250,9	1414,9
Отношение потребления к производству, %	65,5	59,8	75,9	122,4	200,5	171,8	107,5

Как отмечалось выше огромными государственными запасами обладают США, ФРГ, Франция, Италия, Швейцария и хотя золотое обеспечение бумажных денег и других обязательств Центральных банков многих стран отменено, но именно госзапасы золота обеспечивают стабильность национальных валют — например, канадского доллара, английского фунта, испанского франка, евро и других стран, правительства которых не «надувают» другие народы девальвированными долларами с реальной их ценой, равной 3-4 центам за купюру любого номинала (от ста долларов до единицы). В ряде стран, таких как Швейцария, Бельгия, Турция золотое обеспечение собственных валют сохраняется до сих пор в силу принятых законов и национальных традиций. Примером может служить Швейцарский Национальный банк, который по закону должен иметь золотое обеспечение, равное 40 % от выпущенных им в обращение банкнот. Фактическое золотое обеспечение швейцарских банкнот в наше время составляет около 90 %, т.е. в 2,25 раза превышает законодательно установленное. Поэтому значительный государственный запас золота при интенсивно развивающейся экономике является основой стабильности национальной валюты и кредитоспособности государства. В связи с этим, хорошим примером для подражания может служить именно Швейцария.

Особенно показателен пример создания государственного золотого запаса Германии, который более 50 лет определял стабильность германской марки (до вступления Германии в Евросоюз и введения новой валюты — евро). Германия — страна, добывающая 74 — 88,6 т/год золота, создала золотой запас, равный 3701 т [38]. Вторым примером может служить США, национальная валюта которых имела золотое обеспечение и в сочетании с сильной экономикой США в течение 50 лет являлась страной с доминирующей валютой во всем мире. С потерей золотого обеспечения доллар США из-за его безмерного тиражирования превратился в пустышку, потерял привлекательность как международная валюта и стал причиной разразившегося финансово-экономического кризиса в США, Европе и мире.

Китай, Индию, Северную и Южную Корею кризис не затронул, а наоборот, дал импульс к интенсивному развитию.

С введением в 11 европейских странах Евросоюза новой валюты – евро – возникла альтернатива выбора по отношению к доллару США. Введение в оборот 99,6 миллиарда евро превратило Европейскую Валютную систему в крупнейшего в мире субъекта держателя золота, с объемом резервного запаса, равным 12574 т ($404,3 \cdot 10^6$ тройских унций). Этот золотой запас составляет более трети всего золота, находящегося в запасниках Центральных Банков стран и валютных организаций, и превышает в 3,91 раза золотой запас Международного Валютного Фонда (МВФ), который равен 3214 т. Обеспеченность евро золотым достоянием способствует конкурентной способности этой валюты в борьбе за рынки и сферы влияния.

Не затронутым нами остался вопрос относительно оптимального количества золота в государственных резервах. Считается, что этот вопрос относится к компетенции правительств государств и их Центральных Банков. Однако из более, чем векового опыта бумажного денежного обращения с золотым обеспечением и без него следует, что среднемировой уровень госзапасов золота составляет от одной второй до одной восьмой от объема валюты в текущих ценах. США содержит в золоте около 60 % своих резервов, а в Европейской Экономической Системе эта величина составляет 27 %. Считается аксиомой, что странам с нестабильной политической ситуацией и развивающейся экономикой следует особое внимание уделять наращиванию государственных запасов золота и серебра, а в технике наращивать и широко использовать платиноиды.

Золото и серебро широко используют в мире в ювелирной промышленности (более 65 %). Интересно проследить развитие ювелирной промышленности во времени. Так, если в 1995 г. основная доля золота использовалась для создания госзапасов и изготовления ювелирных изделий – 2749 т, в 1997 г. в мире, как видно из данных табл. 1.7, на производство ювелирных изделий было израсходовано 3328 т золота, то в 2007 г на изготовление ювелирных изделий было израсходовано, как видно из рис. 1.1,

только 2401 т золота, что связано с расходом больших количеств золота для развития новой техники, высокотехнологических отраслей промышленности и нанотехнологий [3, 4]. В 1997 г наибольший объем ювелирных изделий из золота в Европе произвели Италия (500 т, 70 % от европейского объема) и Англия (15,7 т, 22 % соответственно). Активно функционирует ювелирная промышленность в Германии, занимая третье место в Европе [23].

Таблица 1.7. Объемы мирового предложения и спроса на золото в 1997 г., т [61]

Предложение золота	тонн
Добыча золота горными предприятиями	2464
Продажа официального сектора	406
Производство золота из скрапа	611
Форвардные продажи	329
Хеджирование с помощью опционов	184
Продажа золота из резервов	260
Итого, предложения	4254
Спрос на золото	
Производство ювелирных изделий	3328
Электронная промышленность	237
Монеты (продажи)	99
Другие виды производств	226
Всего производство	3890
Тезаврация слитков	337
Форвардные продажи	28
Всего спрос	4254

При производстве часов Швейцария использовала в 1997 г 26 т золота. Интенсивно развивает ювелирную промышленность Турция, импортируя почти 190 т европейского золота.

Стремительно растет и Египетский ювелирный рынок, увеличившийся в 1997 г на 70 %. Лидирующее место по производству ювелирных изделий из золота, а также из драгоценных и полудрагоценных камней принадлежит Индии (потребление золота в 1997 году составило 600 т, а в 2010 – 900 т, т.е. в 1,5 раза выше). Восстанавливает многовековые традиции в ювелирном деле в Юго-Восточной Азии Китай, увеличивший выпуск ювелирных изделий на 25 % и израсходовавший 231 т золота в 1997 г. Последнее стало возможно в результате подавления инфляции, стабилизации экономики, совершенствования финансовой политики, увеличения добычи до 331 т золота в стране и укрепления юаня по отношению к доллару. Интересную протекционистскую позицию занимал Народный Банк Китая, который платил более высокую, чем мировая, цену за сданное государству золото, а также поддерживал более низкие цены на продажу ювелирных изделий в стране. Импорт золота и ювелирных изделий из Гонконга контролировался госорганами и дотировался за счет средств, выделяемых на развитие ювелирной промышленности, Максимальная добавочная стоимость золота составляла от 100 до 1000 % [61].

В мире на долю ювелирной промышленности и создания государственных запасов золота в среднем приходится 78-80 % от полученного золота, в электронной промышленности 5-10 %, для медицинской техники около 10 % [1]. В 1995 г при изготовлении электронных приборов было использовано 209 т золота, а в 1997 г уже 237 т, т.е. на 17,4 % больше.

Как видно из таблицы 1.8 в 2003 и 2007 гг. предложение золота в мире уменьшилось на 103 и 758 тонн по отношению к 1997 г [67]. В эти же годы значительно снизился спрос на золото по сравнению с 1997 годом и составил всего 3220 и 3678 т, что на 1034 и 576 тонн меньше соответственно.

Следовательно, с ростом цен на золото уменьшается как производство золота, так и его промышленное и прочее потребление. В Китае в 2009 г потребление золота достигло 423 т, что в денежном выражении составило более 14 млрд долл. США и отвечало 11 % общемирового потребления золота. Собственная

добыча золота в Китае составляет 330 т и ежегодно возрастает на 12 %, а прирост потребления золота на протяжении последних пяти лет составляет около 13 % [68].

Кроме государственных запасов золота существует международный (мировой) рынок золота, в котором задействованы десятки и даже многие десятки тонн золота и который тесно связан с текущей добычей золота, «свободным» предложением золота и его потреблением, продажей золота коммерческими банками, с инвесторами и биржами золота и драгметаллов. Важную роль в непрерывной продаже золота и изделий из него играют многочисленные внутренние рынки золота и различные предприятия по изготовлению ювелирных изделий.

Операциями по купле–продаже золота в мире занимаются примерно 40 международных рынков золота, крупнейшими из которых являются рынки Лондона и Цюриха [28]. Среди внутренних рынков первые места по объему продаж и сделок занимают: в Европе – Париж, в Азии – Бомбей, в Америке – Нью-Йорк. В странах, в которых государственные органы власти запрещают частным лицам совершать сделки с золотом, функционируют нелегальные «черные» рынки, которые наносят существенный ущерб экономике этих стран [28]. Во многих странах законодательно разрешены артели старательской добычи золота и других драгоценных металлов, которым принадлежит примерно 1/3 золотодобычи в стране.

На рис. 1.6 приведены объемы добычи золота и цены на золото в течение значимых периодов времени – от конца XVII до начала XXI века – протяженностью более 170 лет. На рис.1.6 сопоставлены между собой добыча золота в тоннах и цена унции золота (31,1035 г Au) в долларах США во времени, начиная с 1830 г по 2012 г. В конце XVIII века в 1792 г в США законодательно была установлена цена унции золота, равная 19,3 долл. США. Из рис. 1.6 видно, что эта цена продержалась с 1792 г до 1934 г, т.е. в течение 142 лет. Естественно с течением времени были относительно небольшие колебания в цене золота. Так, в 1834 г (через 42 года после установления государственной цены США на золото) стоимость унции золота составляла 20,67 долл.

США. Цена на золото оказалась чувствительной к политическим событиям в той или иной стране. Французская революция 1848 г, Прусско-Французские войны 1870-1871 гг. и другие приводили к снижению золотодобычи на $100-200 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$, но цена золота оставалась неизменной.

Провозглашение прусского короля Вильгельма I 18.01.1871 г в Версале германским императорским канцлером привело к напряженной политической обстановке в Германии. Для объединения составных частей империи в 1873 г имперским канцлером Отто Бисмарком была проведена реформа денежного обращения. Основной имперской монетной единицей была принята золотая марка, заметно укрепившая экономическую ситуацию и политическую власть в стране.

Следует отметить, что золотая валюта несколько позже (43 года спустя) была принята в качестве законного платежного средства в Англии – 22 июня 1861 г. В Германии, как отмечено выше, была введена в 1873 г, в Австро-Венгрии в 1892 г, в Северно-Американских Соединенных Штатах в 1873 г, в России – 8 августа 1896 г и 29 августа 1897 г. Введение золотой валюты в обращение возможно только при накоплении государством золотого запаса и, следовательно, при организации добычи золота в промышленных масштабах. Поэтому политические события в мире, мировые и локальные войны приводят к снижению добычи золота. Как следствие, объемы добычи золота изменяются циклически [48, 49]. На золотодобыче отражаются все политические события мирового и регионального масштаба.

Как показано на рис. 1.9, начало изменения циклов в золотодобыче исходит из французской революции, германо-французских войн, которые приводили к спаду в добыче золота, длившегося в течение 12-15 лет [48, 49]. Далее наблюдался подъем в золотодобыче, который длился в течение 30 лет и достиг роста добычи золота до примерно 700 т Au/год . В 1914 г разразилась первая мировая война, затем октябрьская революция в России, революция в Германии, приведшая к образованию Веймарской республики (1919-1934 гг.), образованию СССР. Эти политические процессы длились вплоть до 1920 г и сопровождались цик-

лическим падением добычи золота на 31,7 % в течение 7 лет — с 700 т·год⁻¹ вплоть до 500 т·год⁻¹. Далее, после семилетней стагнации наблюдался быстрый рост добычи золота, который достиг в 1939 г 1200 т·год⁻¹. В том же году началась Вторая мировая война. В 1940 г началось обвальное падение добычи золота на 32 % с 1200 т до 820-800 т, которое длилось в течение 6 лет.

Во время первой мировой войны началась постепенная девальвация доллара США, которая привела к подорожанию золота. Поэтому в 1934 году законодательно Казначейством США была установлена новая цена золота — 35 долл. США за унцию [48, 50].

Во время второй мировой войны за США закрепились роль сверхдержавы, а соответственно позиции доллара США укрепились — доллар был признан в качестве мировой валюты.

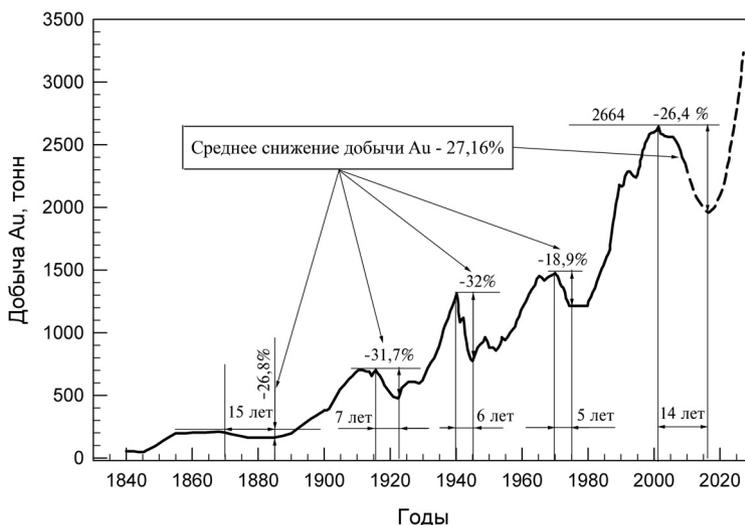


Рис. 1.9. Добыча золота в 1840–2010 г.г.

Во время второй мировой войны в 1944 г было принято Бреттон-Вудское соглашение, по которому вводился золотодевизный стандарт, в основу которого было положено две валюты —

доллар США и фунт стерлингов Великобритании. Казначейство США обязывалось обменивать доллары на золото иностранным правительственным учреждениям и Центральным банкам в соответствии 35 долл. США за унцию золота. Согласно плану Маршала, в разрушенную Европу хлынул поток американских долларов, ставших главной резервной валютой западного мира. Доллары заполнили Францию, Германию, Италию и другие страны. Началась инфляция доллара. Цена золота росла, сохранение золотой привязки к доллару на прежнем уровне становилось невозможным.

Рыночная цена золота стала значительно превышать официально установленную. Высокая инфляция захлестнула и США. Президент Франции, генерал де Голль законодательно собрал все доллары США, поступившие во Францию, погрузил их на корабли, отплыл в США и обменял их в соответствии с законодательством США на золото по курсу [50]. Казначейство США и правительство США были в шоке.

В 1971 г цена унции золота выросла до 38 долл. за унцию. В этом же году Президент США Ричард Никсон «временно» запретил обмен доллара на золото и провел несколько девальваций доллара. К 1973 г цена за 1 унцию Au выросла до 42,22 долл. Без возобновления обмена на золото, в 1976 году была создана Ямайская валютная система, в рамках которой официально отменялась привязка доллара к золоту, но при этом доллар оставался мировой резервной валютой с плавающим коэффициентом обмена [51].

За период с 1995 по 2005 год долларовая сумма, находящаяся в обращении, выросла на 89 % и достигла \$758,8 млрд. По состоянию на 30 сентября 2006 года, в мире существовало банкнот и монет на общую сумму \$971 млрд 922 млн 146 тыс. 480, из них \$790 млрд 556 млн 011 тыс. 806 находились в свободном обращении (то есть, на каждого жителя планеты приходилось \$150) [51].

В 1960 г началось ступенчатое – циклическое падение добычи золота с 1740 т до 1492 т, и далее в 1965 г до 1200 т золота, а затем стабилизировалось и удерживалось на этом уровне

до 1970 г. В 1970 г начался первый мировой энергетический кризис, связанный с резким подорожанием нефти, продолжавшийся 5 лет. В том же году началось резкое падение добычи золота, которое длилось 10 лет, вплоть до 1980 г.

В период 70-х годов продолжалась девальвация доллара США, которая привела сначала к росту цен на золото до 200 долл. США за унцию — участок а–в–с (латынь), затем спустя месяцы к 18 февраля в 1980 г стремительно достигшей новой цены 850 долл. США за унцию, к концу февраля 1980 г цены упали до 650 долл., а к апрелю составили уже 500 долл. за унцию. Далее цена на золото постепенно падала до уровня 230–240 долл. за унцию в течение 5–лет (см. рис. 1.6) [52]. Добыча золота при этом снизилась до $1245 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$ золота и при этом объеме удерживалась в течение 5 лет. После периода стагнации растянувшегося до 1985 года, начался интенсивный рост добычи золота, который в 2001 году достиг рекордного значения, равного $2644 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$, т.е. объем добычи удвоился (см. рис. 1.6). При этом подъеме добычи золота цены на золото стабилизировались на уровне 200 долл. США за унцию.

Наглядно связь добычи золота и устоявшейся цены на золото на международном рынке показана на рис. 1.10. Как видно, добыча золота хаотично начала падать уже в 2002 году. В том же году наметился рост цен на золото, который спонтанно продолжался до 2005 года. При этом падает добыча золота — на 144 т в 2004 г, а затем вследствие начавшегося финансового кризиса в 2008 г — до 2470 т (на 174 т по отношению к 2001 году). Снова цены на золото лихорадочно поднимаются [53]. Наглядно рост цен, начиная с 2001 г., на золото показан на рис. 1.11. Данные рис. 1.11 и врезка на рисунке указывают на достаточно быстрый рост цен на золото, который можно объяснить только обесцениванием доллара США по отношению к золоту и другим валютам стран мира.

Непрерывно протекающая девальвация долл. США привела к росту цен на золото, которая сопровождается в соответствии с цикличностью в добыче золота к значительному ее уменьшению. При растущей инфляции и угрозе рецессии в США цена на

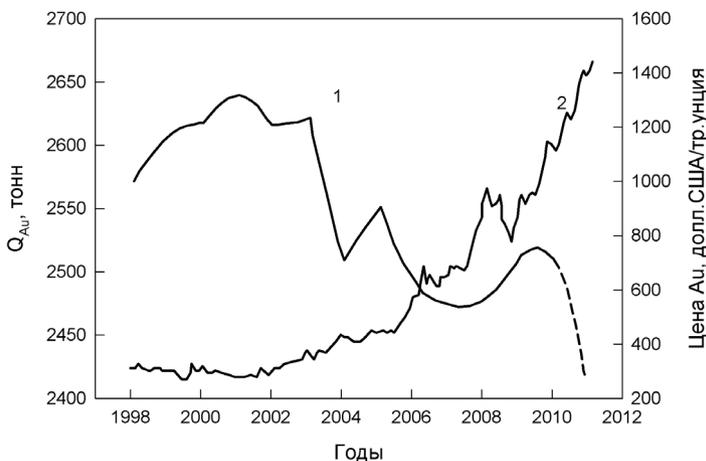


Рис. 1.10. Зависимость роста добычи золота в мире (1) и значение цен на золото (2) за период, охватывающий 12 лет (1998–2010 гг.).

золото в начале 2009 г выросла до 1000 долл. за унцию, к осени снизилась до 700 долл., а затем выросла к концу года к начальной цене [53]. В мае 2010 г устанавливается исторический рекорд цены на золото — 1234,5 долл./за унцию, в сентябре (10.09) цена достигает 1244,5, а 29.10 — 1310 долл. за унцию.

Делаются прогнозы о росте цены на золото до 1500 и даже 2000 долл./унция (см. рис. 1.11) [52, 53]. И, действительно, на бирже в Нью-Йорке 16.11.2010 г устанавливается цена на золото, равная 1425,50 долл. США, а на Лондонской бирже — 18.11.2010 г — цена чуть более низкая, равная 1402,00 долл. США за унцию [55]. По прогнозам многих аналитиков золото подорожает на 50 % к началу 2011 года и почти вдвое к 2020 г, что обусловлено желанием инвесторов застраховать риски инфляции на фоне слабеющего доллара. Известный инвестор Джим Роджер Bloomberg считает, что золото подорожает до 2000 долл. США унция в следующем десятилетии, а партнер Logic Advisors Уильям О’Нил из Нью-Джерси также считает, что цены на золото могут вырасти до 2000 долл. США за унцию.

Приведенные данные свидетельствуют, что рекордная цена золота, равная 1234,5 долл. США за унцию в мае 2010 г, превы-

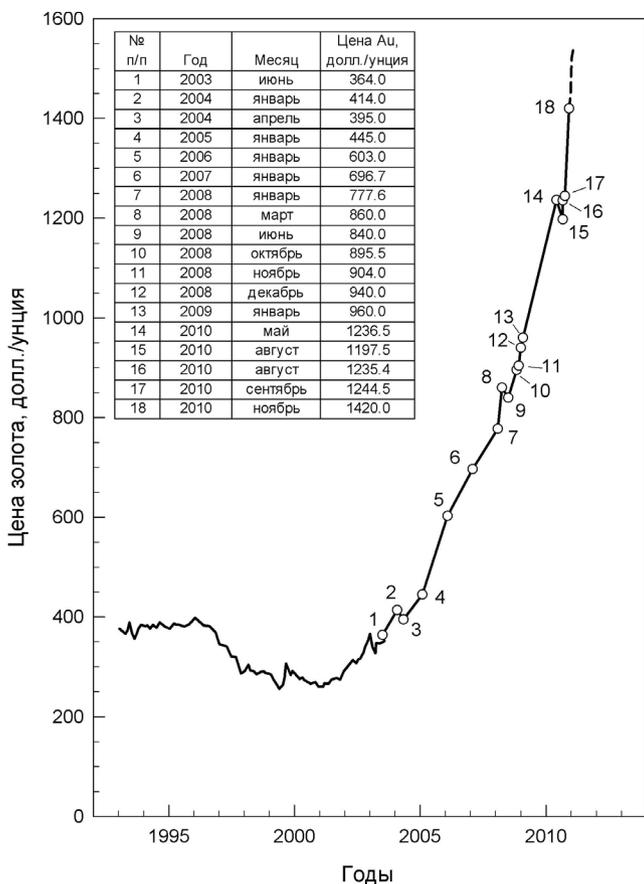


Рис. 1.11. Цена золота в 1993-2010 г.г.

сила в 35,27 раза официально установленную цену на золото в 1934 г, равную 35 долл. за унцию, а в ноябре 2010 г – в 40,7 раза.

Анализируя международный рынок золота автор [3] указывает, что мир ушел от идеи золотого стандарта и «сегодня золото следует рассматривать лишь как инвестиционный ликвидный товар». Нам же представляется, что введение вновь золотого стандарта в денежное обращение ограничило бы вал 3-4 центовых только условно 100 долл. купюр, которые безмерно штампуют и за которые по всему миру скупают материальные ценно-

сти и минеральное сырье, что в итоге приводит к абсурду. Например, баррель нефти обходится владельцу печатного станка – частной конторе – Федеральному резерву США, не 78 долл. США, а $(78 \times 4) / 100 = 3,12$ цента. По [55] «государство (США) практически исчерпало все возможные средства паллиативного воздействия на экономику при условии сохранения ее первоосновы – порочной системы виртуально–кредитных отношений, которые опираются на фикции ничем не обеспеченного доллара, штампуемого двенадцатью частными конторами – «Федеральный резерв США». При такой валютной ситуации для мира с единым рынком и безмерной ценовой валютой, лишь формально 100 долларовой, мировой кризис неизбежен. Со временем он будет проявляться не раз в 20–30 лет, а будет непрерывным. Поэтому из-за легковесности доллара непрерывно растет цена на золото, которая 24.06.2010 г достигла нового рекордного значения – 1259,5 долл. США за унцию. В 2009 г цены на золото выросли на 27,6 %, а за 10 месяцев 2010 г – на 27 %. Прогнозировали, что цена золота в декабре 2010 г составит примерно 1500 долл. США за унцию, а может быть и выше – до 2000 долл. США за унцию [52–54, 56]. Наглядно это видно из врезки на рис. 1.11. По отношению к нормированной цене золота на уровне 35\$ США цена золота к концу 2010 г выросла в 35,7 раза.

В целом при анализе роста цен на золото на биржах мира на конец XX века следует выделить 4 периода. Первый период относится к 1998–2001 годам и характеризуется относительной стабильностью рынка золота. Второй период роста цен на золото охватывает 2002–2003 гг. и относится к периоду относительно стабильного снижения курса доллара США по отношению к европейской валюте евро и к другим, что вызвало рост цен за тройскую унцию золота с 290 до 340\$ США. Третий период роста цен на золото относится к 2004–2005 гг. и особенно к 20 апреля 2005 г., когда понизился курс доллара США относительно ведущих валют мира. В этом случае цены на золото выросли с 340 до 420\$ США за тройскую унцию. Причем, в течение 2004 г. наблюдалось «вялое повышение цен на золото» во многих странах мира и начиная с апреля 2005 г. начался интен-

сивный рост цен на золото вплоть до января 2008 г. (см. рис. 1.6-1.11). Четвертый период совпадает со временем протекания мирового финансово-экономического кризиса с очевидным максимумом, приходящимся на август 2008 г. Из данных рис. 1.6, 1.11 виден стремительный рост цен на золото, достигший в январе-феврале 2009 г 920-1000 долл. США за тройскую унцию. Исходя из хода кривой роста цен на золото в 2009 и 2010 г. предельную установившуюся мировую цену, например, в 2011-2012 гг. предвидеть невозможно. Полагали, что к декабрю 2010 г. цены на золото вырастут не только до 1500-2000 долл. США за тройскую унцию, но и еще выше.

Следует отметить, что между себестоимостью добычи золота и его ценой за всю историю золотодобычи никогда не было приемлемого консенсуса, что. было показано на рис. 1.6, на котором приведены данные по золотодобыче за период, охватывающий примерно 170 лет. При этом цена на золото законодательно поддерживалась в течение примерно 192 лет вначале на уровне 19,3 долл. США, а затем с 1934 до 1971-1972 гг. на уровне 35 долл. США за унцию золота. Но затраты при добыче золота росли и пассивно росла себестоимость золота с ростом объемов его добычи.

После отмены в 1971 г. золотого обеспечения доллара начался непрерывный рост цены золота, т.к. количество долларов, поступающих в оборот, непрерывно росло. В связи с тем, что в США нет государственного центрального банка, а правом выпуска (печатания) долларов обладают 12 частных банков членов Федеральной резервной системы учрежденной аж 23.XII.1913 г. управы на ограничение печатания девальвируемых долларов нет [56]. Согласно этой системе территория США была разделена на 12 округов, каждый со своим частным Федеральным резервным банком, расположенным в центрах 12 городах США: в Бостоне, Нью-Йорке, Филадельфии, Кливленде, Ричмонде, Атланте, Чикаго, Сент-Луисе, Миннеаполисе, Канзас-Сити, Далласе, Сан-Франциско. Федеральные резервные банки, размещенные в этих центрах, имеют право печатать бумажные деньги [57]. За год частные

банки США выпускают 3 триллиона 285 миллионов 100 долларовых банкнот, при цене затрат 3-4 цента за банкноту. Еще выпускаются пяти, десяти, двадцати пяти и пятидесяти номинальные банкноты на общую сумму 1 935 000 000 долл./день или 706 275 000 000 долл./год. Всего за год печатается номиналов 100; 50; 25; 10 и 5 долларовых банкнот на сумму 3 991 275 000 000 долларов (три триллиона девятьсот девяносто один миллиард двести семьдесят пять миллионов долларов США).

Девальвация американского доллара, претендующего на роль мировой валюты уже привела к необычайному пятикратному по отношению к 2000 году росту цен на золото. Можно ожидать даже десятикратного повышения цены на золото по сравнению с благополучным 2000 годом. Как итог, финансовая ситуация в мире с непрерывно развивающимся финансово-экономическим кризисом приводит к росту неудовлетворенного спроса на золото и, как следствие, к росту цены на золото. В целом в настоящее время в мире отсутствует защищенный законодательно денежный эквивалент, равный реальной стоимости золота.

Наглядно рост добычи золота во многих странах мира виден из данных, приведенных на рис. 1.13 [58]. Интенсивный рост добычи золота в период 1980 до 2001 г включительно наблюдался в таких развитых странах как США, Австралия, Китай, Канада, Россия, Япония, Италия (рис. 1.13), так и в таких развивающихся странах как Филиппины, Бразилия, Папуа новая Гвинея, Перу, Чили, Гана, Венесуэла и др. (рис. 1.14) [59]. Как видно, 80-е годы характеризуются стремительным скачкообразным ростом освоения метода кучного выщелачивания (КВ), что привело к увеличению добычи золота практически во всех странах мира. Исключение составляет лишь ЮАР, которая хотя и использует метод КВ для извлечения золота из россыпей и техногенного сырья, но основное количество золота добывает из коренных руд на больших глубинах от 1-го до 4-х км. Причем ЮАР была лидером в добыче золота в течение 100 лет и добывала от 1000 до 300 т/г золота. В 2007 г добыча золота в ЮАР упала до 270 т, как отмечалось выше, и лидером стал Китай, добывший 280,5 т золота и обогнавший и США и Австралию [56, 57]. В

целом в мире, как видно из данных рис. 1.11, в течение многих лет наблюдалась линейная зависимость добычи золота от времени, описываемая следующим уравнением [58]:

$$Q_{Au} = [1240 + 69.33\Delta\tau] \pm 20, \text{ т/г.} \quad (1.1)$$

где $\Delta\tau = (\tau_i - 1980)$; τ_i – расчетный год. Расчет показывает, что в 2005 г и 2010 г добыча золота в мире должна была составить 2973 (± 20) т/г и 3320 (± 20) т/г соответственно, при развитии мировой экономики без кризиса.

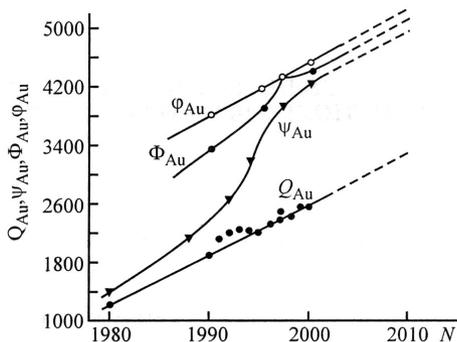


Рис. 1.12. Добыча Q_{Au} , потребление Ψ_{Au} , предложение Φ_{Au} и спрос ϕ_{Au} (тонн/год) золота в мире.

Рост добычи золота в период 1986–2000 гг закономерно привел к увеличению спроса на золото и увеличению его потребления. Соответственно с линейным ростом добычи росло потребление золота (Ψ_{Au}), предложение (Φ_{Au}) и спрос (ϕ_{Au}) на золото [56]. Однако, как видно из данных рис. 1.11, добыча (предложение) золота (Φ_{Au}) отстает от спроса на золото (ϕ_{Au}). Уже дефицит золота к уровню добычи в 2001 г из-за интенсивно развивающегося международного финансово-экономического кризиса на рынке золота составил 850–870 т.

Такая ситуация обусловлена необеспеченностью валют золотом, девальвацией официальных бумажных валют. Увеличение же добычи золота связано с большими материальными затратами, а также необходимостью использования высоко-капиталоемкой геологоразведки для освоения все новых и новых месторождений.

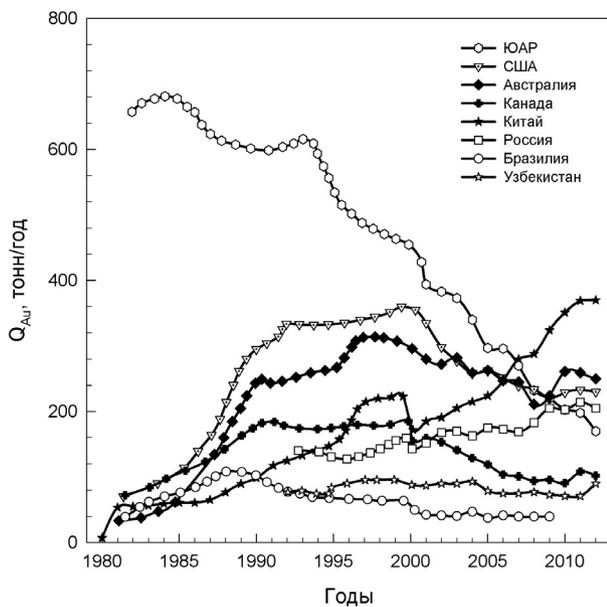


Рис. 1.13. Добыча золота Q_{Au} (тонн/в год) в ряде стран мира в 1980-2012 гг.

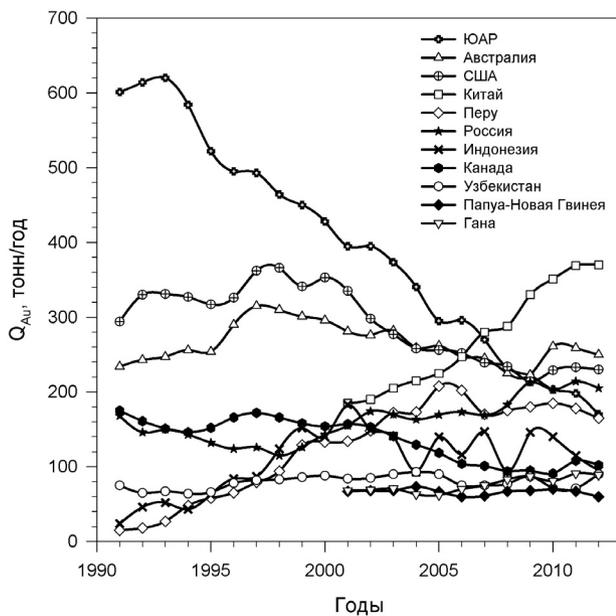


Рис. 1.14. Добыча золота Q_{Au} (тонн/в год) в ряде стран мира в 1991-2012 гг.

Анализ используемых технологий для добычи золота показывает, что основной вклад в расширение добычи в настоящее время вносит кучное выщелачивание. Технологический процесс кучного выщелачивания золота из золотосодержащих руд начал разрабатываться во второй половине 60-х годов Горным бюро США. Развитию и быстрому освоению новой технологии кучного выщелачивания золота из бедных руд в промышленности США способствовала разработанная специальная программа Горного бюро США, обеспеченная определенными государственными льготами, кредитами вплоть до разумного налогообложения.

В ЮАР и США, занимавших в свое время первые и вторые места по производству золота в мире, доля налогов в стоимости золота составляла лишь 31 и 20 % соответственно. В то время как в России этот показатель достигает 60 %, что не стимулирует развитие и освоение новых технологий золотодобычи [57]. Налоговому законодательству Украины в области стимулирования производства золота предстоит еще определиться.

В США уже к началу 80-тых годов имелось 110 установок кучного выщелачивания производительностью от 100 тыс. т до 3,5 млн. т горной массы в год для извлечения золота и серебра [58]. Непрерывное увеличение из года в год годовой добычи золота и серебра в США, Китае, Австралии и многих других странах (см. рис. 1.13) обусловлено вовлечением в эксплуатацию забалансовых руд и извлечением из них золота и серебра методом кучного цианидного выщелачивания. Освоение метода кучного выщелачивания позволило некоторым странам резко увеличить производство золота. Как видно из данных рис. 1.13, за период с 1975 г по 1992 г добыча золота в Канаде выросла в 3 раза, в США – в 10, а в Австралии в 15 раз [58]. В наши дни в США технологию кучного выщелачивания золота и других благородных металлов в США применяют более, чем на 150 предприятиях, причем некоторые из них обладают производительностью КВ 20-30 млн. т горной массы в год.

Процесс кучного выщелачивания в зависимости от природы минерального состава золотосодержащих руд и концентратов

Таблица 1.8. Спрос, предложения и цены золота с 1989 по 2010 год [57, 58]

Годы, г	Средняя цена золота в \$ за 1 тройскую унцию(oz):	Добыча из недр + золотой лом, тонн:	Добавили (+), скупили (-) центральные банки и частные инвесторы, тонн:	Ювелирный и промышленный спрос (-), тонн	Годы, г	Ювелирный и промышленный спрос к добыче и лому: %	Соотношение интереса инвесторов и ЦБ к золоту к добыче и лому: %
1989	380,79	2463	84	-2547	1989	103,4	-3,4
1990	383,59	2664	19	-2683	1990	100,7	-0,7
1991	362,26	2631	245	-2876	1991	109,3	-9,3
1992	343,45	2736	470	-3206	1992	117,2	-17,2
1993	359,18	2867	174	-3041	1993	106,1	-6,1
1994	384,14	2902	173	-3075	1994	106,0	-6,0
1995	384,08	2916	378	-3294	1995	113,0	-13,0
1996	387,87	3016	320	-3336	1996	110,6	-10,6
1997	331,30	3122	608	-3730	1997	119,5	-19,5
1998	294,10	3234	342	-3575	1998	110,6	-10,6
1999	278,60	3328	234	-3562	1999	107,0	-7,0
2000	279,10	3408	249	-3656	2000	107,3	-7,3
91-00		30159	3192	-33351	91-00	110,6	-10,6
2001	271,10	3502	-130	-3372	2001	96,3	3,7
2002	309,68	3425	-405	-3020	2002	88,2	11,8
2003	363,32	3537	-674	-2863	2003	80,9	19,1
2004	409,17	3318	-290	-3028	2004	91,3	8,7
2005	444,45	3439	-290	-3149	2005	91,6	8,4
2006	603,77	3615	-857	-2758	2006	76,3	23,7
2007	695,39	3450	-571	-2879	2007	83,4	16,6
2008	871,96	3726	-1097	-2629	2008	70,6	29,4
2009	972,35	4257	-2123	-2134	2009	50,1	49,9
2010	1224,50	4312	-1833	-2479	2010	57,5	42,5
01-10		36580	-8270	-28310	01-10	77,4	22,6

позволяет извлекать от 42 до 90 % золота и перерабатывать сотни тысяч и даже миллионы тонн сырья в краткие сроки и поэтому этот технологический процесс интенсивно развивается [58]. Добыча золота, как и производство ювелирных изделий из золота и других благородных металлов, является высокорентабельным производством и поэтому все золотодобывающие страны постоянно наращивают объемы их выпуска. Объемы производства золота ведущими странами мира и некоторыми активно добывающими золото странами приведены в таблице 1.2. Как видно, в течение многих лет (весь XX век и до 2006 года включительно) лидером в мире по золотодобыче являлась Южно-Африканская Республика (ЮАР), которая в 1970 и 1980 г.г. добыла 995,3 и 675 т золота соответственно.

Производство золота в США в 1970 и 1975 г.г. составляло только 54 и 56,2 т, в период освоения кучного выщелачивания (1988-1993 г.г.) выросло с 118 до 336 т/г., в 2000 г – достигло 350 т, а в 2007 и 2009 г.г. в связи с мировым финансово-экономическим кризисом добыча золота снизилась до 239 и 214 т соответственно. В Китайской Народной Республике (КНР) в 1991 и 1995 г.г. добыча золота составляла 110 т 213 т, а в 2007 и 2009 г.г. составила 280 и 330 т, т.е. обошла такие ведущие страны в золотодобыче как Австралия, ЮАР и США и вышла на первое место в мире. В Канаде добыча золота увеличилась с 75,3 т в 1970 г. до 151 т в 1993 г., достигла пика в 172 т в 1997 г и затем в период с 2006 г по 2009 г добыча золота упала с 104,0 т до 95 т, т.е. снизилась на 44,8 % (см. табл. 1.3).

Золотодобывающая промышленность Украины в течение четырех лет (1999–2002 г.г.) находилась в стадии медленного «оптимистического» развития. В марте 1999 г был введен в эксплуатацию рудник первой очереди Мужиевского золотополиметаллического комбината (МЗПК) с проектной мощностью переработки 240 тыс. т руды в год [59]. Планировалось, что МЗПК будет производить 0,8-1,0 т/год золота. В октябре 1999 г был выплавлен первый слиток (5,721 кг) рудного золота Украины. Наращивание темпов добычи золота происходило очень медленно. Добыча золота из Мужиевского месторожде-

Таблица 1.9. Потребление золота в разных странах в 2011 г.

Страна	т	Изменение по сравнению с 2010 г
Индия	933,4	-7%
Китай	811,2	22%
США	194,9	-17%
Германия	159,3	26%
Турция	144,2	30%
Швейцария	116,2	25%
Тайланд	108,9	57%
Вьетнам	100,3	23%
Россия	75,1	14%
Саудовская Аравия	72,2	-12%

ния на МЗПК составила в 1999, 2000, 2001 и 2002 г.г. соответственно 23,8, 134,8, 69,3 и 18 кг. Всего было получено 245,8 кг золота из 20–25 т рудного золота, которое по прогнозам находится в Мужиевском месторождении. В 2002 г планировали довести добычу золота на МЗПК до 280 кг/год. Предполагали также, что совместное украинско-российское предприятие «Тукуринга» будет разрабатывать месторождение золота «Сауляк» в Береговском районе Закарпатской области. Утвержденные запасы месторождения «Сауляк» составляют 17,8 т золота (см. гл. 2). Среднее содержание самородного золота в золотоносных рудах этого месторождения составляет 5,6 г/т. При таком содержании золота можно было создать высокорентабельное производство. Но не случилось. Основная причина – неумение работать с профессионалами и воспитывать профессиональные кадры золотодобытчиков и достойно оплачивать их труд. В хвостах МЗПК находилось до 60 % от исходного рудного золота, что говорит в неотлаженности технологического процесса извлечения золота.

Российская Федерация, имеющая 250-летнюю историю добычи и переработки золота, серебра и других благородных метал-

лов, в связи с ломкой государственного строя, в течение более 10 лет переживала тяжелые времена при организации производства золота в новых экономических условиях. Россия в 1980 и 1991 гг. добывала 258,0 т и 352 т золота. В 1995 г. произведено 132 т золота [16], в 2006 г. и 2009 г. добыча золота возросла до 173,6 т и 213 т соответственно [44, 45]. По данным [15] спад добычи золота в России начался в 1995 г. История золотодобычи в России и роли золота в стабилизации валюты России с древних времен до наших дней приведена в работах [16–18]. Злоключения национальных валют стран СНГ, начавшиеся в ряде государств СНГ с 1993–1998 г.г. обусловлены отсутствием руководителей – государственных и управляющего рычага национальной валюты – достаточного государственного золотого запаса соответствующих стран и золотого обеспечения национальных валют, которые в первую очередь, необходимы на начальных этапах развития государственности.

Объем производства рудного золота в мире непрерывно рос с 1900 г. по 2001 г., т.е. в течение 102 лет с проявлением цикличности со средним годовым приростом 2,0–3,5 %. Динамика роста добычи золота в различных регионах мира в период времени, охватывающий 1970–2008 годы приведена на рис. 1.13 и 1.14. Как видно, в США, Австралии, Китае интенсивно наращивалась и наращивается добыча золота, начиная с 1980 г., а в Южной Африке добыча золота интенсивно снижается.

Зависимости объема производства золота и изменения цен на золото во времени за период, охватывающий 30 лет, показан на рис. 1.6–1.9. Видно, что минимальные цены на золото наблюдались в период 2000 и 2001 г.г. и составляли 200–270 долл. США. Затем наблюдался непрерывный рост цен на золото, который к 02.01.2009 г. на Лондонской бирже достиг 869,75–874,50 долл. США за унцию. Причем, к 15.02.2009 г. цены на золото снизились до 821,50–827,25 долл. США за унцию и затем снова взлетели вверх (см. рис. 1.10). В 2010 г. цены на золото буквально снова взлетели вверх и к сентябрю превысили 1250 долл. США за унцию золота. Таких цен еще не было на рынке золота за все время существования золотодобычи.

Цены на золото превысили даже цены кризисных периодов на планете, например, войн 1939-1945 гг.

1.3. Спрос и предложение благородных металлов

В последние годы на мировом рынке золота спрос и предложение также характеризуются циклическими специфическими колебаниями. Падение мировой цены на золото приводит к значительному росту спроса, а рост мировых цен – к резкому падению спроса и потребления. Предложение золота из различных источников увеличилось в 1997 г. на 2,1 %, причем форвардные продажи возросли в 11 раз, а официальные продажи на 47 %. Следует отметить, что при росте спроса промышленное потребление золота также непрерывно растет, увеличившись за десятилетие примерно на 83 %: с 2130 т в 1988 г. до 3890 т в 1997 г. с 24140 т в 2000 г. до 28730 т в 2009 г.

Интенсивно развивается в мире серебродобывающая промышленность [63-65]. Добыча первичного серебра в мире в 1989 г. составляла 13798 т [64], в 1996 г. – 14790 т [65], в 2000 и 2008 г.г. соответственно 17358 и 19860 т [69]. Ежегодно в мире в наши годы добывается более 23800 тонн серебра. По оценкам экспертов этих мировых запасов серебра должно хватить на 22–25 лет.

Основными производителями первичного серебра являются следующие страны: Мексика, США, Китай, Россия, страны СНГ, Перу, Канада, Чили и Австралия. Некоторые показатели мирового рынка серебра приведены в табл. 1.9. Как видно, добыча серебра мало изменяется во времени и составила в 2000-2007 гг. 17358-19860 т/год [63-65]. Общее потребление серебра в мире в 2000-2007 гг. оценивается в 17182-24920 т. Наиболее активно используют серебро в новой технике и ювелирной промышленности США, Япония и Китай (см. табл. 1.10). Производство серебра в КНР в 1995 г. составляло 900 т, а потребление 1000 т [66].

Производство ювелирных изделий в КНР стимулируется внутренним спросом. В 2008 г. на изготовление ювелирных изделий из серебра и его сплавов было израсходовано 733 т серебра, что на 3 % превысило расход серебра на эти цели в 2007 г. Развитие ювелирной промышленности, увеличение потребле-

**Таблица 1.10. Объемы производства и потребления серебра (т)
некоторыми странами мира**

Страна потребитель и производитель	Годы								
	1989	1991	1995	2000	2005	2006	2007	2008	2010
Производство серебра									
Мексика	2300	2200	2320	3452	3297	3001	3211	3340	3500
США	2000	1880	1550	2022	1256	1218	1182	1218	1256
Китай	759	869	900	2202	2350	2664	2824	2940	3000
Перу	1830	1770	1900	2022	3194	3431	3332	3431	4000
Канада	1350	1330	1210	1244	1120	988	983	988	1120
Австралия	1090	1180	921	1648	2357	2178	2055	2178	1700
Боливия				407	420	460	647	809	937
Польша				1275	1291	1306	1306	1306	1420
Чили				964	1387	1387	1412	1410	1500
Прочие страны				2122	2096	2113	2110	2240	2240
ВСЕГО:				17358	18348	18746	19062	19860	20673
Потребление серебра									
ВСЕГО:	11600	14700	17740	17782	24140	23820	23310	24920	24800

ния серебра в 2007 г на 14 % позволило Китаю выйти на третье место в мире (после Таиланда и Италии) по этому показателю [69]. Китай занимает второе место в мире (после Индии) по производству столовой посуды и декоративных изделий из серебра [69]. Высокий спрос в КНР наблюдается на электронные бытовые приборы и другие товары. Высокие темпы роста ВВП в 2007-2009 г.г. привели к росту покупательной способности населения КНР, впервые появилась возможность вкладывать деньги в покупку слитков из чистого серебра 999-й пробы 0,5 кг, 1 кг, 2 кг и 5 кг [69].

По данным [66] добыча серебра будет постоянно увеличиваться с 16046,3 т в 1997 г. до 20000-24000 т к 2010 г. В 1998 г. добыча серебра в Мексике достигла 3110 т, а в 2010 г. превысила 4000 т [66]. Возрастет добыча серебра в Китае, США, Перу,

Таблица 1.11. Структура мирового спроса на Ag, тонн

Сферы потребления	Годы			
	2004	2005	2006	2010
Ювелирные изделия	9455	8982	8447	8047
Фотография	6700	6475	5676	5176
Производство электронных приборов и аккумуляторных батарей	3430	3166	3244	3244
Прочие сферы потребления	6127	6021	6915	6902
Нетто-импорт в страны с переходной экономикой из других стран	311	311	311	311
Всего	26023	25079	23813	22900

Канаде и Австралии. Добыча серебра в Польше в 2000 г. достигла объема 1275 т, а в Чили – 964 т. В мире коренные месторождения серебра слабо разрабатываются, хотя они имеются в Среднеземноморской Европе, в Азии (Китай, Россия), в Африке, в Северной Америке (западная часть США, Мексика, Канада, Аляска), а Южной Америки (Чили, Перу, Аргентина, Боливия) и др. В мире и в Украине серебро сопутствует, как будет показано ниже, золотоносным, свинцово-цинковым и медным месторождениям [70].

1.4. Производство золота и серебра в мире и в странах СНГ

Продолжающийся финансово-экономический кризис в мире и в странах СНГ привел к резкому понижению жизненного уровня населения в некоторых странах и ограничению использования золота и серебра, как в промышленности, так и на бытовом уровне. Добываемые металлы в странах СНГ, за исключением Республик Узбекистан, Казахстан и Киргизстан в основном направляются на экспорт. Для увеличения стабильности рубля на российском финансовом рынке Россия намеривалась приступить к чеканке золотых и серебряных монет [41]. Прогнозировали, что в скором времени на рынке России появятся в обращении и золотые червонцы, имеющие многове-

ковую историю. Государственная Дума России освободила от взимания НДС с операций, связанных с обращением монет из драгоценных металлов (золота, серебра и платины). Для укрепления рубля на российском рынке должны были появиться «свежие» только отчеканенные монеты, а также монеты из драгоценных металлов, выпущенные еще во времена СССР и находящиеся в запасниках Гохрана. Мы полагаем, что исторической миссией нарождающейся золотодобывающей промышленности Украины является также создание государственных запасов золота и серебра, а также других драгоценных металлов – гарантов стабильности национальной валюты и высокой износостойкости микроэлектроники и интенсивно развивающейся в мире – нанoeлектроники. Поэтому основная добыча серебра идет попутно с добычей золота, а также при извлечении рудных полезных ископаемых в свинцово-цинковой, медной и редкоземельной промышленности.

Примерно четвертая часть добываемого серебра (25,7 %) используется для целей фотографии, 13 % – в электронике или электротехнике, 10 % в медицине и зубоорудной технике, 36,3 % в ювелирном деле, космической технике, приборостроении, остальное – в науке и новых технологиях. В 1995 г. основными областями использования серебра были различные области промышленности (9100 т), ювелирное производство (7100 т), фотография (690 т). Увеличение спроса на серебро в связи с развитием новых отраслей техники (микроэлектроника, нанoeлектроника, ракетостроение, космическая техника, новые источники тока, гальванопокрытия и др.) также привело к резкому увеличению цен на серебро (долл./кг): в 1955 г. – 29, в 1968 г. – 82, в 1995 г. – 174.

В связи с интенсивным использованием серебра в новой технике создался дефицит серебра, который медленно уменьшался: с 5608 т в 1996 г. до 4785 т в 1997 г. Последние 6 лет, начиная с 2007 года промышленный спрос на серебро превосходит предложение и поэтому многие потребители «сократили количество» потребляемого «серебра до предельно низкого уровня», Kevin Kerr [70, 71].

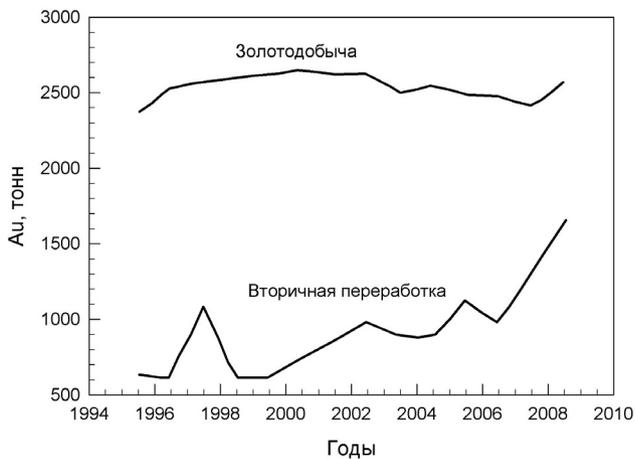


*Рис. 1.15.
Спрос на золото
в 1996–2008 гг.*

В заключение первой главы следует отметить, что крупнейшими потребителями золота и серебра являются электроника, новые нанотехнологии, производство ювелирных изделий и украшений. Промышленность потребляет 18,9 % добываемого золота и 41% добываемого серебра. Большая часть золота (52 %) традиционно используется для производства ювелирных украшений (рис. 1.2).

Серебро, драгоценный металл, используемый преимущественно в электронике, ювелирном деле и как объект для инвестиций, находя применение в ряде новых товаров (медицинские инструменты, солнечные батареи) частично навсегда покидает глобальный рынок и не возвращается на него даже в виде вторичного сырья [71].

Получая поддержку со стороны инвестиционного спроса, серебро является также и индустриальным металлом, который применяется во многих отраслях современной промышленности. Двойное значение металлического серебра – промышленное и инвестиционное – ставит его в ряд уникальных металлов на глобальном рынке. Рост использования высокотехнологичной продукции по всему миру породил увеличение спроса на серебро, поскольку оно обладает качествами, такими как сопро-



*Рис. 1.16.
Производство
золота
в 1996-2008 гг*

тивляемость к теплу, высокая электрическая проводимость, пригодными для масштабных индустриальных применений.

Суммарная добыча серебра в мире в 2011 г., по данным “Silver Institute”, выросла на 1,4 % к уровню 2010 г. — до 761,6 млн. унц. (23,689 тыс. т), в основном за счет попутного производства из золотосодержащих и свинцово-цинковых руд. Также часто серебро получают как сопутствующий продукт при разработке медных месторождений, при электролитическом выделении меди из сернокислых электролитов.

Таблица 1.12. Структура добычи серебра в мире в 2010 – 2011 гг.

Источник получения	2010 г		2011 г	
	Млн.унц.	% от итога	Млн.унц.	% от итога
Всего	751,4	100	761,6	100
Первичное получение	224,9	30	219,7	29
Полиметаллические руды	270,1	36	279,0	36
Золотодобыча	92,7	12	100,6	13
Медные руды	160,9	21	158,7	21
Прочие руды	2,9	1	3,7	1

Источник: «Thomson Reuters GFMS».

Добыча же серебра как основного драгметалла в мире по итогам 2011 г. незначительно снизилась на фоне снижения содержания металла в перерабатываемых рудах и перебоев в работе ряда рудников (включая крупнейшие – «Cannington» и «Fresnillo»), и составила 29 % от общего объема извлеченного из недр серебра [71].

По данным Геологической службы США, наибольшими запасами серебра обладает Перу (почти 19 % от всех мировых запасов), также рудами, содержащими серебро, богаты недра Мексики, Австралии, Чили, Польши, КНР и России. Всего в значимых объемах данный металл получают в пятидесяти странах мира на всех континентах.

Крупнейшей страной-производителем этого металла является Мексика, за ней традиционно следуют Перу, КНР, Австралия, США и Чили. Постепенно к лидерам мировой добычи серебра подбирается Россия – по итогам 2011 г. страна вошла по объемам его извлечения в семерку ведущих стран-производителей (в 2010 г. – занимала девятое место, уступив Польше и Боливии) [71].

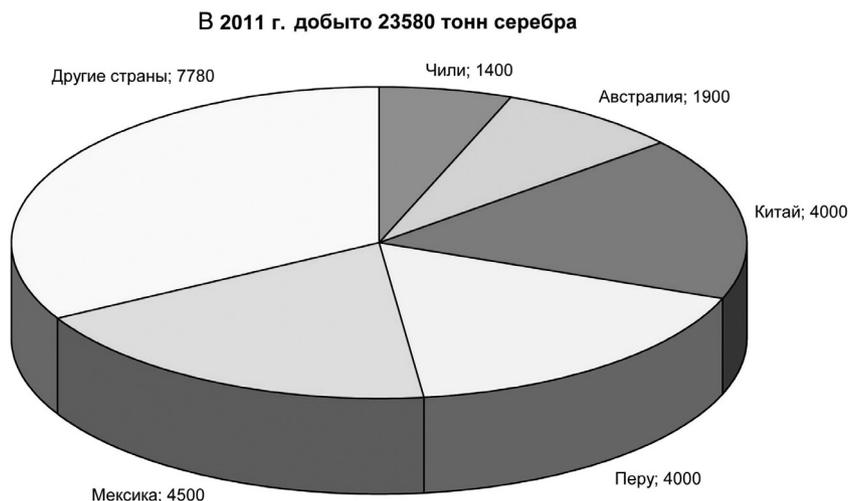


Рис. 1.17. Добыча серебра странами мира в 2011 г.

Производство серебра в Мексике по итогам 2011 г. составило 152,8 млн. унц. (или 4,753 тыс. т), что оказалось на 8 % (11 млн. унц.) больше, чем в 2010 г. В Мексике в январе – апреле 2012 г. выпуск продукции горнодобывающим сектором увеличился на 4,2 % по сравнению с результатами аналогичного периода 2011 г., благодаря росту производства свинца, меди, серебра и золота и серы. Только в апреле выпуск серебра в стране вырос на 0,2% в годовом сопоставлении – до 0,328 тыс. т. Рост выпуска первичного серебра по итогам 2011 г. был отмечен в КНР, России, Гватемале и Польше. В то же время производственные объемы сократились в Перу, Австралии, США, Марокко и Турции, на которые в совокупности пришлось снижение в 22,9 млн. унц. (711 т) серебра. Среди прочих стран-производителей серебра выделяются Казахстан, Канада, Индонезия и Швеция.

Таблица 1.13. Положение на мировом рынке серебра в 2010-2012 гг., в млн. унц. [71]

Показатель	2010 г.	2011 г.
Добыча (по содержанию в руде)	751,4	761,6
Нетто-продажи официальных источников	44,2	11,5
Вторичное сырье, лом	228,7	256,7
Потребление в промышленном секторе, всего	890,1	876,6
в том числе:		
Ювелирная отрасль	167,4	159,8
Фотоиндустрия / фотопечать	72,1	66,1
Столовое серебро	51,2	46,0
Монеты и медали	99,4	118,2
Базовые промышленные отрасли	500,0	486,5
Нетто-инвестиционные покупки	184,6	164,0

Источник: «World Silver Survey 2012».

По данным «Silver Institute», глобальное предложение серебра в 2011 г. сократилось к уровню 2010 г. на 3% – с 1074,7 млн. унц. до 1040,6 млн. унц. (32,365 т). При этом нетто-продажи официальным сектором металла по итогам 2011 г. уменьшились сразу на 74% к уровню 2010 г. – до 11,5 млн. унц. (357 т), что стало самым низким показателем за последние 14 лет.

По данным «Silver Institute», добыча серебра в мире по итогам 2011 г. достигла нового исторического максимума. При этом спрос на серебро со стороны конечных потребителей и инвесторов оставался в течение всего года относительно стабильным, несмотря на коррекцию цены, которая особенно остро проходила во второй половине 2011 года.

Глава 2

СЫРЬЕВАЯ БАЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1. Распространенность благородных металлов и генезис рудообразования

Распространенность благородных металлов в земной коре ниже на 3–5 порядков, чем редких и рассеянных элементов [1, 2]. Благородные металлы (золото, серебро и платиноиды) можно разделить на малокларковые (геологический Кларк – Гкл – серебра $1 \cdot 10^{-5}$, палладия $1 \cdot 10^{-6}$ мас. %) и ультрамалокларковые элементы (Гкл золота и платины по $5 \cdot 10^{-7}$ мас. % каждого, осмия $1,5 \cdot 10^{-7}$, рутения, родия и иридия по $1 \cdot 10^{-7}$ мас. % каждого [1, 3, 4]. Ничтожно малая концентрация золота в земной коре (кларк Au равен $6,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,3 \cdot 10^{-7}$ [5]) предопределилась задолго до образования планеты Земля. Электронное строение атомов серебра отвечает оболочке $[_{36}\text{Kr}4d^{10}5s^1]$ криптона с заполненной $4d^{10}$ оболочкой и с оболочкой $5s^1$ с одним электроном, определяющей одновалентность ионов серебра (Ag^+) [6]. Электронное строение атомов золота отвечает массе и энергии оболочек, включающих заполненные оболочки ксенона и редкоземельных элементов ($\text{PЗМ } 4f^{14}6s^2$) и может быть представлено в виде электронной структуры золота $[_{54}\text{Xe}, 4f^{14}]5d^{10}6s^1$, определяющей одновалентность золота (Au^+), а в виде $[_{54}\text{Xe}, 4f^{14}]5d^86p^26s^1$ – трехвалентность золота (Au^{3+}) [7].

Анализ данных Периодической системы элементов Д.И. Менделеева показывает, что атомный номер серебра равен 47, а золота 79, т.е. номера нечетные. Согласно правилу Гаркинса, установившего в 1917 г., что элементы с нечетными порядковыми номерами встречаются в природе более редко, чем соседние элементы с четными порядковыми номерами [8]. Так, серебру предшествует ^{46}Pd и сопутствует ^{48}Cd , а золоту соответственно ^{78}Pt и ^{80}Hg , т.е. элементы, которые более распространены в природе по сравнению с серебром ^{47}Ag и золотом ^{79}Au . Действительно, кадмий ^{48}Cd и ртуть ^{80}Hg более распространены в природе по сравнению с серебром ^{47}Ag и золотом ^{79}Au .

¹ Правило Гаркинса изложено на 642 с. [8].

Последнее обусловлено тем, что энергия межатомной связи серебра и золота $E_{\text{Ag-Ag}}$ и $E_{\text{Au-Au}}$, как видно из рис. 2.1, превышает энергию межатомной связи элементов с большим порядковым номером (^{48}Cd , ^{80}Hg).

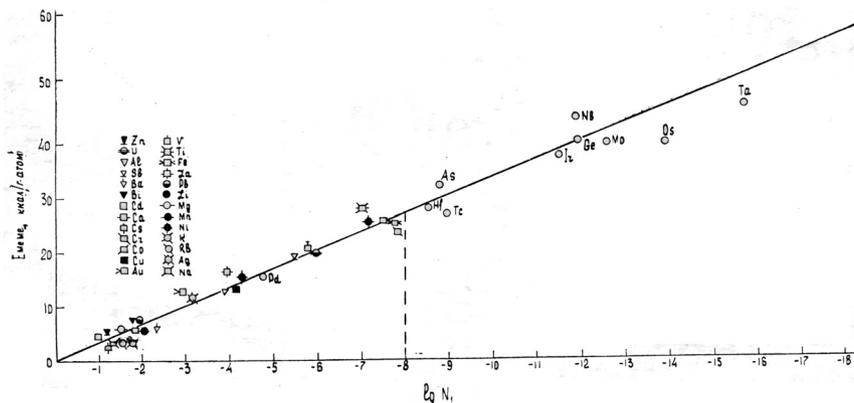


Рис. 2.1. Энергия межатомной связи меди, серебра, золота, платиноидов и других элементов

Энергия межатомной связи является функцией теплот сублимации (ΔH_s), координационных чисел (J) и рассчитывается по уравнению [9]:

$$E_{\text{Ме-Ме}} = \frac{2\Delta H_s}{J}, \quad (2.1)$$

где ΔH_s – теплота сублимации металлов; J – координационное число в кристаллической решетке металла.

В таблице 2.1 приведены, рассчитанные энергии межатомной связи для тугоплавких металлов 5–го периода: Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd в сопоставлении с легкоплавкими – Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te того же периода, а также тугоплавких металлов 6–го периода: Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt в сравнении с легкоплавкими сопутствующими золоту – Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po [7]. Наглядно наличие функциональной зависимости $E_{\text{Ме-Ме}} - \Delta H_s$ видно из данных рис. 2.1. Таким образом, чем больше значение ΔH_s , тем выше значение энергии межатомной связи тех или иных элементов.

В таблице 2.1. приведены температуры плавления $T_{пл}$, K , энергии межатомной связи E_{Me-Me} , энтальпии сублимации ΔH_S , теплоты смешения и растворения золота, серебра, меди, платиноидов и некоторых других металлов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Если проанализировать Периодическую систему элементов Д.И. Менделеева в сопоставлении с табл. 2.1 и данными [3, 9], то можно увидеть, что элементы 5-го периода Ru, Rh, Pd и Ag с $E_{Me-Me} = 9,31-25,10$ Дж/моль пластичны (среди них Pd и Ag). Для металлов 6-го периода Os, Ir, Pt, Au и др. наблюдаются элементы с очень высокими температурами плавления (W, Re, Ta, Hf). Таким образом, с увеличением порядкового номера наблюдается переход к платиноидам, которые обладают высокими температурами плавления Os, Ir, Pt ($T_{пл.} = 3290-2045$ K) и золоту ($T_{пл.} = 1337,58$ K), а затем к металлам с низкими температурами плавления: Hg, Tl, Pb, Bi, Po (см. табл. 2.1). Из данных табл. 2.1 видно, что чем выше значение энтальпии сублимации, тем больше величины энергии межатомной связи (E_{Me-Me}) элементов.

В 5-м периоде элементы Nb–Tc имеют $E_{Me-Me} = 60,26 - 54,04$ Дж/моль, платиноиды Ru, Rh, Pd имеют уменьшающееся значение E_{Me-Me} . Причем по мере роста порядкового номера до Ag значение E_{Me-Me} уменьшается с 54,74 до 23,74 Дж/моль. В случае кадмия наблюдается минимум $E_{Me-Me} = 9,31$ Дж/моль (для ртути), а для In, Sn, Sb, Te $E_{Me-Me} = 20,03 - 17,64$ Дж/моль. При этом для In, Sn характерна пластичность, а для Sb, Te – хрупкость.

Для элементов 6-го периода Hf–Re наблюдаются высокие значения энергий межатомной связи E_{Me-Me} , энтальпий сублимации и температур плавления. При переходе от Os до Au – от элемента с 76 порядковым номером (п.н.) до 79 E_{Me-Me} уменьшается с 65,34 Дж/моль для Os до $E_{Me-Me} = 30,73$ Дж/моль для золота, а при переходе к 80 номеру Hg резко уменьшается до $E_{Me-Me} = 5,12$ Дж/моль. В этом случае для элементов с порядковым номером 76–79 и затем 81–82 характерна пластичность, а для 83, 84 (Bi, Po) – хрупкость.

Интересно, что введение в электронную оболочку золота всего лишь одного электрона, а в ядро атома одного протона и

Таблица 2.1. Физико-химические свойства золота, серебра, платиноидов и элементов 5-го и 6-го периодов, энтальпия образования хлоридов ΔH^0_{298} или оксидов, энтальпии сублимации и энергии межатомной связи E_{Me-Me}

Порядковый номер	Элемент	$T_{пл}, K$	$\Delta H^0_{298},$ кДж/моль	$\Delta H_S,$ Дж/моль	$E_{Me-Me},$ Дж/моль
5-й период					
40	Zr	2133	-981 _{/4}	599,253	49,935
41	Nb	2750	-797	723,137	60,26
42	Mo	2890	-528	657,617	54,80
43	Tc	2473	-540/ TcO_3	648,5	54,04
44	Ru	2523	-266	656,86	54,74
45	Rh	2236	-229	555,51	46,29
46	Pd	1825	-163	372,29	31,02
47	Ag	1234	-127 _{/1}	284,90	23,74
48	Cd	594,18	-392 _{/2}	111,880	9,31
49	In	492,76	-617 _{/3}	240,389	20,03
50	Sn	505,06	-511 _{/4}	301,20	25,10
51	Sb	904	-383 _{/3}	264,23	22,06
52	Te	722,65	-324 _{/4}	211,71	17,64
6-й период					
72	Hf	2506	-991 _{/4}	622,35	51,86
73	Ta	3295	-858 _{/5}	782,52	65,21
74	W	3695	-620 _{/6}	851,25	70,95
75	Re	3453	-361	775,6	64,63
76	Os	3290	-255	784,1	65,34
77	Ir	2716	-263	661,07	55,09
78	Pt	2045	-230	565,26	47,10
79	Au	1337,58	-118	368,8	30,73
80	Hg	234,28	-225	61,406	5,12
81	Tl	577	-204 _{/1}	180,765	15,06
82	Pb	600,65	-359 _{/2}	195,20	16,26
83	Bi	544,52	-378	209,62	17,47
84	Po	527	-251/ PoO_2	147,0	12,25

одного нейтрона приводит к образованию атомов ртути, которая обладает отрицательной температурой плавления ($T_{пл.} = -38,89\text{ }^{\circ}\text{C}$). Последнее указывает на необычайно интересный механизм возникновения золота в его далеком прошлом при его образовании во Вселенной по термоядерным реакциям из праматерии – водорода, при необычайно высоких давлениях и температурах. Давление возникало при сжатии, а затем протекал процесс идентификации золота наряду с другими элементами при расширении Вселенной с возникновением самых разнообразных месторождений золота, серебра, платиноидов. При этом образовалось самородное золото, содержащее примеси Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Cu, Se, Bi и др., золото, связанное в виде сульфидов, компонентов сплавов и др., золото свободное – элементное, золото, образующее золотоносные пласты, конгломераты, золото упорное, шлиховое золото, а также золото образующее рудные месторождения и прочее. Эти процессы по астрофизическим оценкам времени галактического синтеза протекали примерно $6 \cdot 10^9$ лет тому назад. Этот отрезок времени отвечал 70 %-ному завершению синтеза элементов нашей планеты.

В целом для оценки капиталоемкости золоторудных месторождений мира, а также подготавливаемых к разработке новых месторождений, необходима детальная информация, доступная исследователям, геологам и бизнесменам, публикуемая в открытой печати [6–8, 11–13, 27, 28, 52–57]. Необходимы открытые данные о геологических запасах золота и серебра и их соединений в тонне руды, о глубине залегания рудных тел, природе сопутствующих золоту и серебру минералов цветных (ртути, кадмия, свинца, цинка, висмута и др.) и редких металлов (лития, скандия, галлия, индия, таллия, ванадия, молибдена и др.), а также металлоидов – в первую очередь мышьяка, сурьмы, серы, селена, теллура – минеральном составе руд и др. Достоверность информации о месторождениях благородных металлов, ее полнота, подтвержденная авторитетными геологоразведывательными институтами, фирмами и учеными с мировым именем, способствуют привлечению инвесторов для организации предприятий по добыче золота и серебра, а также поз-

воляет исследователям создавать экологически чистые технологии, не наносящие вреда окружающей среде [29-42].

Мировые запасы золота на нашей планете составляют примерно 10^{11} т, а серебра – 10^{12} т [6]. Мировые расчетные запасы платиноидов в земной коре равны (т): рутения – $1 \cdot 10^{11}$, родия – $2 \cdot 10^{11}$, палладия – $2,4 \cdot 10^{11}$, осмия – $1 \cdot 10^{12}$, иридия – $2,4 \cdot 10^{10}$, платины – $1 \cdot 10^{11}$ т. Установленные мировые запасы благородных металлов на основе данных геологических разведочных работ соответствуют (т): золота – $1 \cdot 10^{11}$, серебра – $2 \cdot 10^{12}$, рутения – 10^{10} , родия – $2 \cdot 10^{11}$, палладия – $2,4 \cdot 10^{11}$, осмия – $1 \cdot 10^{12}$, иридия – $2,4 \cdot 10^{10}$, платины – 10^{11} т [7].

В данной главе основное внимание будет уделено генезису рудных месторождений и содержанию благородных металлов в рудах месторождений Украины, России, некоторых стран СНГ – Казахстана, Узбекистана и в целом Мира. Золото, серебро и платиноиды (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir) относятся к широко рассеянным элементам с относительно малым кларком, равным по Г.Тэйлору – $4 \cdot 10^{-7}$ % (4 мг/т), по А.П. Виноградову $4,3 \cdot 10^{-7}$ %, по А.Е. Ферсману $5 \cdot 10^{-7}$ % Au. Кларк серебра в 20 раз выше по отношению к золоту.

В земной коре, в глубинах земли и на ее поверхности золото и серебро образуют многочисленные месторождения, в которых они находятся в состоянии как широкого рассеяния, так и в виде различной величины самородков (от граммов до десятков кг), образующихся в результате окислительно–восстановительных, электрохимических, фазообменных и химических реакций гипергенеза – преобразования солей различных соединений золота и серебра в металлическое состояние и затем в золоторудные тела с сопутствующим серебром. Содержание золота и серебра в рудных телах составляет от 5–30 г до ~200 г/т. Максимальные концентрации золота и серебра, выявленные в кварцевых жилах рудных тел составляют 154 и 404 г/т соответственно [3–7]. Рудные золото и серебряносодержащие тела имеют форму линз, золотоносных пластов с сопутствующим серебром, жил, прожилков.

В Украине значительные количества самородного золота распределены в среднем зооцене на Украинском кристаллическом

щите (УКЩ). Россыпное самородное золото в Украине установлено в аллювии многих рек (Днепр, Тетерев, Ингулец, Россь и др.), в реках УКЩ, в Северном Причерноморье (Коктебельская бухта, район Днепровского лимана) и в других регионах Карпат, Донбасса и в прибрежных зонах и шельфах Черного и Азовского морей. Золото, серебро и платиноиды сопутствуют никелю и меди в недавно открытых месторождениях меди в Винницкой области.

Месторождения и проявления серебра в природе также как и золота известны в 178 странах мира, а его мировые потенциально возможные ресурсы оцениваются на начало XXI века в 1300–1450 тыс.тонн. Общие запасы серебра в мире на начало XXI века составляли 910 тыс.тонн. Если учесть, что серебро, как следует из опыта, в 20 раз более распространено на нашей планете, чем золото, то получим суммарное содержание серебра $Q = 20 \times 100000 \text{ т} = 2 \text{ млн. тонн}$. О большем содержании серебра в природных рудах, чем золота, свидетельствуют и величины кларков серебра $1 \cdot 10^{-6} \%$, а золота $(4 \div 5) \cdot 10^{-7} \%$. Распределение мировых запасов серебра в наиболее развитых продуцентов серебра в странах мира составляет в тыс. тонн: Чили – 66,0, США – 53,1, Канада – 41,7, Мексика – 43,2, Австралия – 24,7, Перу – 24,5, Германия – 14,0, Польша – 10,0 и др. Эти страны добывают суммарно в год около 18 тыс. тонн серебра. Значительные количества серебра страны получают из полиметаллических серебросодержащих руд цветных металлов при их комплексной переработке, поскольку особенностью серебра является его тесная геохимическая ассоциация с медью, свинцом и цинком [43-57].

В Украине известно 236 месторождений полиметаллических рудопроявлений золото- и серебросодержащих руд (см. таблицу 2.2 и карту на рис. 2.5), в процессе переработки которых серебро добывается как сопутствующий металл. К серебряным месторождениям в структурно-металлогенических зонах (СМГЗ) Украины относятся: Квасовское и Лопошское Закарпатской СМГЗ, Рудня Озерянская Волынской СМГЗ, Полянское и Гаврыщук–Мармаррошской СМГЗ, Западно–Желтоводское и

Западно–Ингулецкой СМГЗ, Новодмитровка и Морозы Приднепровской СМГЗ, Новогригорьевское, Софиевское и Самойловское Орехово–Павлоградской СМГЗ, Стульнево Западно–Приазовской СМГЗ, Куйбышевское Центральнo–Приазовской СМГЗ, Журавское Донецкой СМГЗ и др.

В серебросодержащих месторождениях Украины содержание серебра составляет, например, в Квасовском и Закарпатской СМГЗ от 20 до 400 г/т, в Журавском Донецкой СМГЗ – от 35 до 1800 г/т. Такие высокие концентрации ископаемых элементов в геологической практике называют «ураганными».

Поскольку золото и серебро – элементы первой группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и, как следствие, обладают многими близкими свойствами, то должны быть на Украине месторождения с «ураганными концентрациями» золота, подобно серебру. Следовательно, в Украине уже открыты очень богатые по серебру коренные месторождения, в будущем геологи Украины откроют месторождения с «ураганными концентрациями» золота, и тогда будет установлено реальное содержание золота в рудах Украины, которое уже в настоящее время превышает 15000–20000 т (см. ниже).

В рудах золото встречается как в самородном виде с сопутствующими примесями Ag, Cu, Se, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru и др., так и в составе минералов. В месторождениях самородное золото (С.З.) образует кристаллы кубической, ромбододекаэдрической, октаэдрической структуры и деформированные до пластинчатых и скелетных форм. В россыпных и коренных месторождениях С.З. встречается в виде кристаллического, древовидных и сетчатых форм, крючков, прожилок, дендритов, пластинок, спаяк с другими минералами, чешуек, зерен, листочков, проволочек, губки, самородков массой от граммов до десятков и более кг. Наибольший самородок – «Плита Холтермана» массой, близкой к 286 кг, найден в Австралии [8]. Обычно золото содержится в кварце, кварцевых жилах, известняках, пегматитах и сульфидах (пирите, халькопирите, галените, арсенопирите, блеклых рудах и других). В сульфидах и в рудных телах золото образует губчатые и порошкообразные мелкодисперсные

Таблица 2.2. Металлогеническое районирование золоторудных месторождений и рудопроявлений Закарпатья [34]

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЕ РАЙОНИРОВАНИЕ					
Структурно-металлогенические зоны	Металлогенические зоны	Рудные, рудоносные районы	Рудные, рудоносные поля	Месторождения, рудопроявления	
1	2	3	4	5	
I. Закарпатская	1. Припанновская	1. Берегово-Беганьское*	1. Беганьское * 2. Береговское 3. Квасовское	1. Беганьское * 3. Мужиевское * 4. Береговское * 6. Квасовское* 7. Лопошское Ag	2. Беганьское * (уч. Дедовский) Ag 5. Кукляинское 8. Келчей *
			4. Вышковское	9. Штольневое 10. Загальчине 11. Грендеш 12. Малоракошское 13. Новое	14. Баяна 15. Шуте 16. Баяна Вевль 17. Чиресе
			5. Углянское	18. Чонтош 19. Грабово 20. Ильковское	21. Подулки 22. Толстый Верх
II. Карпатская				23. Верховинский уч. 24. Зеленый уч.	25. Нижние Ворота

1	2	3	4	5	
III. Мраморошеская		2. Раховский *		26. Полянское Аг 27. Раховское 28. Гавришук Аг 29. Менчульское 30. Большой Банский 31. Банское 32. Темпа 33. Сауляк * 34. Тукало	35. Ясенив 36. Полонское 37. Белдопотокское 38. Розис 39. Берлебашковское 40. Высокое 41. Тиса-Луг 42. Шопурка
	3. Чивчинская		6. Москатиное 7. Яблоневокое	43. Москатиин 44. Лючка-Мелвежий	
IV. Прикарпатская					
V. Добруджинская				45. Орловское	
VI. Горно-Крымская				46. Фиолентское 47. Гераклейское	48. Карадагское
	4. Суцано-Пержанская		8. Пержанское	49. Ястребцкое 50. Пержанское	51. Междуреченское 52. Сырницкое Аг
VII. Вольнская	5. Овручская			53. Рудня Озерянская Аг 54. Топильнянское	53. Белокоровицкое 56. Дубровское
	6. Кировско-Кочеровская		9. Коростышевское	57. Ленинское	
	7. Красногорско-Житомирская		10. Букинское	58. Прутовское 60. Ясногорское	59. Гольыха 61. Гулянское

1	2	3	4	5	
VIII. Подольская	8. Приднестровская		11. Мотилев-Подольское	62. Карповское	
				63. Ямпольское	
				64. Ружинско-Белиловское	66. Ладыгинское
				65. Вышикусы	
IX Белогор-ковская				67. Володарское	68. Внуковское
	9. Тальновская		12. Савранское *	69. Майское *	71. Чемер-польское
				70. Савранское	72. Полянское
			13. Хашчевато-Завальевское	73. Завальевское	74. Бандуровское
X. Голованевская			14. Капитановское	75. Капитанов-ское *	77. Заводской уч.
				76. Липовеньковское	78. Побугское
				79. Демов-Ярское	84. Погребы Ag
				80. Тальное	85. Шамраевское
				81. Табаново	86. Болгановское
				82. Троянское	87. Бобрик
				83. Голованевское	
				15. Николаевское	88. Николаевское
				16. Марковское	89. Скрипичинцы
		10. Первомайско-Трактемировская			92. Лоташевское
XI. Кирово-градская				90. Стеблевское	91. Сидоровское

1	2	3	4	5
		4. Криворожский		138. Ленинское 139. Рудник им. Фрунзе 140. Рудник им. Кирова 141. Рудник им. Ильича 142. ЮГОК 143. Саксаганское 144. РУ Ингулец 145. Ингулецкое 146. Николаевское 143. Саксаганское 144. РУ Ингулец 145. Ингулецкое 146. Николаевское
			22. Мураховское	147. Новороссийское (Лепетихское)
XIV. Приднепровская		5. Верхо-вцевский		148. Вольно-хуторское 149. Грановское 150. Семеринковское 151. Варваровское 152. Красноярко-Алферовское 153. Червоноярское 154. Крутобалкинское 155. Эрастовское 156. Протогское 157. Сухохуторское
	13. Верховцевско-Сурско-Чертомлыкская	6. Сурский*		158. Балка Золотая 159. Южное 160. Сергеевское 161. Аполлонов-ское 162. Восточно-Аполлоновское 163. Еленовское 164. Северо-Сурское 165. Червоный Маяк 166. Андреевское 167. Солонянское 168. Расчетное 169. Южно-Петровское 170. Широкое
		7. Чертомлынский		171. Балка Широкая * 172. Кировское 173. Чкаловское 174. Шолохово 175. Бекентовское 176. Таврическое 177. Горнякское 178. Усть-Каменский 179. Екатериновка 180. Алексеевское 181. Восточное

I	2	14. Конкско-Белозерская	8. Белозерский	182. Горняцкое	184. Горное Аг
				183. Южно-Белозерское	
XV. Орехово-Павлоградская				23. Конкское	185. Ново-гаврическое 186. Ново-дмитровка Аг
					187. Веселянка 188. Магдалиновка
					189. Морозы Аг 190. Ново-чигриновское
					191. Знаменовка
XVI. Западно-Приазовская				192. Ново-чигриновское Аг	195. Кировское Аг 196. Ореховское Аг
				193. Софиевское Аг	
				194. Самойловское Аг	
XVII. Централь-но-Приазовская				197. Андреевское	
				198. Крутая Балка (Бердянское)	
				24. Сорокинское	
				199. Крутая Балка Аг	
				25. Гуляйпольское	
XVIII. Восточно-Приазовская				200. Гуляй-польское	204. Черниговка Аг 205. Ивановка Аг
				201. Гайчурское	
				202. Берестовское 203. Стульнево Аг	
XVIII. Восточно-Приазовская				206. Куйбышевское Аг	208. Солинское
				207. Балка Безымянная Аг	
				209. Новозавское 210. Коньковское Аг	
					211. Широкинское

включения. По крупности частиц и кристаллов золото классифицируют на крупное, имеющее размеры более 0,07 мм, мелкое – от 0,001 до 0,07 мм, тонкодисперсное с размерами меньше 0,1–1,0 мкм и наноразмерное 1·100 нм [9, 10]. Встречаются и более крупные самородки золота. По условиям образования золоторудные месторождения разделяют на эндогенные, экзогенные и метаморфизованные [9]. Эндогенные месторождения связаны с геологическими проявлениями, происходящими внутри Земли: гидротермальными, тектоническими, магматическими и др., которые наиболее распространены и являются основными источниками золота. По минеральному составу руд эндогенные месторождения подразделяют на следующие типы: золото–кварцевые и золото–сульфидно–кварцевые, золото–сульфидные, золото–карбонат–сульфидные, золото–силикатные (скарновые), золото–халцедоново–кварцевые (золото–серебрянные). В зависимости от количества сульфидов в рудах эндогенные месторождения подразделяют на убого–сульфидные (до 2 %), малосульфидные (до 5 %), умеренносульфидные (5–20 %) и существенно сульфидные (более 20 %). Экзогенные месторождения обусловлены внешними воздействиями на рудные тела полезных ископаемых – выветриванием и перемещением его продуктов под действием сил ветра, тяжести, движущихся потоков воды, ледников. К метаморфизованным относят месторождения золота, подвергшиеся воздействию эндогенных процессов – термодинамических и физико–химических факторов – температуры, давления, составов флюидов, приведших к распаду первоначальных минералов золота горных пород и, как следствие, образованию более устойчивых ассоциатов и новых минералов. Здесь важную роль играло химическое сродство элементов к сульфидам и к кислороду. Как результат халькофильности и сидерофильности золото образует целую гамму минералов (см. ниже) [10].

Серебро более редко, чем золото, встречается в самородном виде, что обусловлено его большей химической активностью (из-за большй электроотрицательности) по сравнению с золотом. Основные сопутствующие примеси в самородном серебре –

Au, Cu и Hg образуют кубические, додекаэдрические и октаэдрические кристаллы, которые в месторождениях деформируются, изгибаются, скручиваются и др. В россыпных и коренных месторождениях металлическое серебро встречается в виде вкраплений, волосовидных и нитеобразных форм, тонких пластинок, пленок, дендритов. В серебряносодержащих месторождениях Карпат найдены дендриты серебра размером $1,2 \times 1,8$ см [10, 11]. Самородное серебро, встречающееся в кальцитовых жилах и сульфидных рудах, образует серебро–арсенидные жилы. Масса найденных в рудных месторождениях самородков серебра – от граммов до 20 т [6]. Крупные месторождения самородного серебра известны в Чили, Перу, Германии, Казахстане, Азербайджане, Урале, Хакасии, Красноярском крае, Среднем Приднепровье и др. Многократно крупные самородки серебра обнаруживали в крупнейшем в мире месторождении самородного серебра в регионе Кобальт, Онтарио в Канаде. Серебро проявляет халькофильность, сродство к кислороду и образует собственные минералы.

Примерно 90 % месторождений золота и серебра и платиноидов (платины, палладия, рутения, родия, иридия и осмия) относятся к избирательным пластовым месторождениям позднемагматического генезиса. Мировые запасы металлов платиновой группы (МППГ) располагаются в недрах месторождений примерно 30 стран и составляют 120–140 тыс. тонн, причем большая половина их (75–85 тыс. т) находится в Бушвельдском массиве ЮАР. Распределение мировых запасов МППГ в ведущих странах–производителях составляет (тыс. т): ЮАР – 63,0, Россия – 6,2, США – 1,7, Канада – 0,5, Австралия – 0,4, Финляндия – 0,4, Зимбабве – 0,3, Китай – 0,3 и др. В хвостах хромитовых рудников в Бушвельдском горном комплексе ЮАР содержится около 15 тыс. т МППГ. Производство МППГ из первичного рудного сырья в мире определяется четырьмя странами: ЮАР, Россия, Канада и Зимбабве. Мировой рынок в 2009 г. платины составил 189,0 т, палладия 223,2 т [12, 13].

Платина в месторождениях золота (кроме самородного) встречается в виде сплавов – платинистого золота (уд. вес $d =$

9,53 г/см³, Au — 84.6 %; Ag — 2.9 %; Pf — 10.5 %; Cu — 0.9 %; Fe — 0.2 %), палладистого золота ($d = 15.73$ г/см³; Au — 86.0 — 91.1 %; Ag — следы — 4 %; Pd — 8.2—11.6 %; Pt — 0.—0.1 %; Fe, Cu — от 0 до следов), в виде сплава электрум (Au 45—63 %; Ag 27—45 %; Fe, Cu — от 0 до следов) и его минералов. Известно большое число собственных минералов золота и серебра, встречающихся наряду с самородным золотом в месторождениях и содержащих высокие проценты этих металлов [8, 14, 15]. К ним относятся: кавалерит — $AuTe_2$, монтбрейит — Au_2Te_3 , фурустибит — $AuSb_2$, аурантимонит — $AuSbO_3$, мальдонит — Au_2Bi , аньюит — $Au(Pb,Sb)_2$, креперит — $(Au,Ag)Te_2$, сальванит — $(AuAg)_2Te_4$, составит — $AuCuTe_4$, билибинскит — $Au_5Cu_3(Pb,Te)_5$, нагиагит — $Au(Pb,Sb,Fe)_8(S,Te)_{11}$, богдановит — $Au_3(Cu,Fe)_3(Pb,Te)_2$. Известны также минералы, содержащие золото и серебро, и минералы серебра: фишессерит — Ag_3AuSe_2 , пенжинит — $(Au,Ag,Cu)_4(S,Se)_4$, ютенбогардит — Ag_3AuS_2 , петровскаит — $Au,Ag(S,Se)$, лиуджининит — Ag_3AuS_2 , петцит — Ag_3AuTe_2 , крукесит — $(Cu,Tl,Ag)_2Se$, агвиларит — Ag_4SSe , аргентит — Ag_2S , балканит — $Ag_5Cu_9HgS_8$, пираргирит — Ag_3SbS_3 , аргентопирит $AgFe_2S_3$, прустит Ag_3AsS_3 , миаргирит — $AgSbS_2$, науманит — Ag_2Se , штрмейерит — $Ag_{1-x}CuS$, эвкайрит — $AgCuSe$, рейит — $(Ag,Tl)_2Pb_8Sb_8S_{21}$, хатчит — $Tl,Ag,PbAs_2S_5$, маррит — Ag,Pb,AsS_3 , гальхаит — $(Hg,Cu,Zn)_{12-x}(Tl,Ag,Cs)_x(As,Sb)_{12}S_{24}$, тапальпит — $Ag_3Bi(S,Tl)_3$, викингит — $Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{20}$, фрейбергит — $Cu_4Ag_6(Fe,Zn)_2Sb_4S_{13}$, гиродит — $(Cu,Zn,Ag)_{12}(As,Sb)_4(SeS)_{13}$, хлораргилит — $AgCl$, эмболит — $Ag(Cl,Br)$, бромаргирит — $AgBr$, йодаргирит — AgI , майерсит — Ag,CuI , перрудит — $Hg_5Ag_4S_5(Cl, I, Br)_4$ и др.

Приведенные выше минералы встречаются в рудах и имеют промышленное значение. Минералы золота и серебра встречаются также в полиметаллических рудах — сульфидных свинцово—цинковых, медных и железных рудах различной природы — пирите FeS_2 , арсенопирите $FeAsS$, леллингите — $FeAs_2$. Содержание золота в пирите зависит от генезиса его месторождения и изменяется от 0,1 до 133 г/т [16]. Механизм переноса золота в сульфидные руды рассмотрен в работах [17—21].

Минералы платиноидов также сопутствуют сульфидным рудам [13]. Платина, палладий, родий и другие платиноиды образуют следующие минералы: теллуropалладинит – Pd_9Te_4 , палладоарсенид – Pd_2As , арсенопалладинит Pd_3As , Pd_3As_2 , сопчеит – $\text{Pd}_3\text{Ag}_4\text{Te}_4$, гемагамит – $\text{Pd}_3\text{CuAsS}_2$, паларстанит – $\text{Pd}_3(\text{Sn},\text{As})_3$, стибнопалладинит – Pd_3Sb , даоманит – PtCuAsS_2 , винцентит – $(\text{Pt},\text{Pd})_3(\text{As},\text{Sb},\text{Te})$, брэггит – $(\text{Pt},\text{Pd},\text{Ni})\text{S}$, синьхунит – $(\text{Ir}, \text{Cu}, \text{Rh})\text{S}$, лаурит – RuS_2 , руарсит – RuAsS , осарсит – OsAsS , фрейбергит – $\text{Cu}_4\text{Ag}_6(\text{Fe},\text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, гессит – Ag_2Te [22], сперрилит – PtAs_2 , майченерит – PdB_2 , куперит – PtS , брэггит – $(\text{Pt},\text{Pd},\text{Ni})\text{S}$, лаурит – RuS_2 [23–26] и сопутствуют рудам редких, цветных и черных металлов. Теллуриды золота и ассоциации золота с теллуридами обнаружены в Побужье [27]. В Сергеевском месторождении Среднего Приднепровья встречаются золото–серебро–висмут–теллуровые руды сложного состава [28].

Наиболее прочные ассоциаты золото образует со своими ближайшими соседями в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, всегда в тех или иных количествах сопутствующих золоту в его рудных телах. К таким элементам относятся медь и серебро, образующие с золотом так называемую «медь–серебро–золотую ось» или геохимическую триаду Cu–Ag–Au (рис. 2.2) [8, 29]. Элементы данной триады принимают участие во всех циклах эндогенной миграции золота. Медь и серебро наряду с железом, мышьяком, сурьмой, висмутом, свинцом и цинком образуют ассоциации с золотом, состав и концентрация которых в рудных телах зависят от физико–химических свойств ассоциируемых соединений. Элементы Cu–Ag–Au триады геохимически связаны с элементами 8–ой группы – подгруппой железа (Fe–Co–Ni), триадами палладия (Ru–Rh–Pd) и платины (Os–Ir–Pt), а также с Mn и подгруппой цинка ($\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$). Элементы I a, II a, III b, IV b, VI b подгрупп образуют целую гамму минералов с участием золота, составляющих основу многих месторождений золота. Элементы, отмеченные точками на рис. 2.3, образуют примеси в самородном золоте и природные соединения с золотом. Золото

в вышеприведенных соединениях устойчиво лишь при определенных температурах и в отсутствие свободного кислорода и низковалентных соединений серы, селена и теллура, которые выполняют функции восстановителей по отношению к золоту. Концентрация элементов, сопутствующих золоту и входящих в его соединения, уменьшается в направлении: Ag – Cu – Fe – As – Te – Se – Hg – Sb – Zn – Cd – Ru – Rh – Pd – Os – Ir – Pt и др. Вечным спутником золота является серебро. Склонность к геохимическому взаимодействию серебра с соседями в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева Zn–Cd–Hg и Ni–Pd–Pt более интенсивна по сравнению с золотом.

VIII			Ib	IIb
26 55.84731 Fe [Ar] 3d ⁶ 4s ² Железо	27 58.933188 Co [Ar] 3d ⁷ 4s ² Кобальт	28 58.71 Ni [Ar] 3d ⁸ 4s ² Никель	29 63.546 Cu [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ Медь	30 65.39 Zn [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² Цинк
44 101.07 Ru [Kr] 4d ⁷ 5s ¹ Рутений	45 102.905512 Rh [Kr] 4d ⁸ 5s ¹ Родий	46 106.44131 Pd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰ Палладий	47 107.868 Ag [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ Серебро	48 112.411 Cd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² Кадмий
76 190.2 Os [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² Осмий	77 192.21606 Ir [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² Иридий	78 195.085865 Pt [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ Платина	79 196.96655 Au [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ Золото	80 200.59 Hg [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² Ртуть

Рис. 2.2. Медно–серебро–золотая и цинк–кадмий–ртутная триады и геохимическое взаимодействие золота с соседями в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева [8].

- Элементы: 1 – сопровождают золото практически всегда;
2 – сопутствуют распространенным золотоносным ассоциациям;
3 – связанные с золотом в месторождениях отдельных формаций;
4 – входят в состав минералов золотых руд; 5 – образуют примеси в самородном золоте и природные соединения с золотом.*

На рис. 2.3 приведена медно–серебро–золотая и цинк–кадмий–ртутная триады и их положение в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, на которой отмечена склонность серебра к геохимическому образованию ассоциатов и кислотно–основному взаимодействию с соединениями металлов и металлоидов. В непосредственной геохимической ассоциации серебра участвуют 28 элементов [6]. К ним относятся Au, Cu, As, Bi, Zn, Cd, Hg, Pb, Te, Se, Mn, Cl, Br, I, Sn, Cr, Mo, W, Ni, Fe, Pd,

Rh, Tl, Ge, O, Cs, H, Cr – двадцать металлов и десять металлоидов. По нашему мнению, к этим элементам следует добавить, исходя из их физико–химических свойств, металлы I а и II а подгрупп, а также Co, Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Ga, In и металлоид F. Для серебра также, как и для золота, характерна особенность образовывать устойчивые геохимические ассоциации с медью и золотом – элементами «медно–серебро–золотой оси» [29].

Период	П и д г р у п п а																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa			Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
1	H																(H)	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Ku														

				
1	2	3	4	5

Рис. 2.3. Положение триады Cu–Ag–Au в Периодической системе элементов Д.И.Менделеева и склонность серебра к геохимическому и кислотно–основному взаимодействию с соединениями металлов и металлоидов [6].

Элементы: 1 – повсеместно связанные с серебром; 2 – входящие в состав минералов серебра; 3 – концентрирующиеся в виде минеральных ассоциаций в полиметаллических месторождениях; 4 – входящие в состав соединений, характерных для руд серебра

Месторождения золота, серебра и других благородных металлов подразделяют на первичные коренные, вторичные и россыпные. Известно 25 типов россыпных месторождений [30–38]. Золотоносные месторождения находятся практически во всех регионах мира. Наиболее часто встречаются долинные, дельтовые, прибрежно–морские, морские, переотложенные, погребенные, россыпи распадков и др. Основная часть из них связана

с деструктивным действием воды и солевых растворов, особенно при повышенных температурах, а также с коренными месторождениями золота, и переносом измельченных пород под влиянием времени (процессов выветривания, разложения и изменения минералов при протекании окислительно–восстановительных реакций, см. главу III) с последующей сепарацией и обогащением благородными металлами отдельных участков поверхности Земли. К коренным месторождениям золота, серебра и других благородных металлов и полезных ископаемых, относят материнские геологические рудные тела, а также скопления полезных ископаемых на месте их первоначального образования в коренных породах земной коры. Ко вторичным месторождениям относят образования полезных ископаемых в результате выветривания под воздействием природных, химических и физико–химических превращений, переносом водными потоками, с последующим их концентрированием в другом месте, смещения залежей и перемещения в результате тектонических нарушений, обусловленных вулканической деятельностью.

Анализ современного геологического материала, посвященного проблеме золота Украины, выполненный авторами работ [33, 36, 38, 39–64], показывает, что около 70 % минералогического потенциала и ресурсов золота Украины сосредоточено на Украинском кристаллическом щите (УКЩ). Схема геолого–структурного районирования УКЩ приведена на рис. 2.4. Геологическая структура щита включает Подольский A_1 и Приднепровский A_2 кратоны (для УКЩ океанические погруженные платформы), Волынский B_1 , Кировоградский B_2 и Приазовский B_3 нижнепротерозойские подвижные пояса (2,6–1,9 млрд. лет до н.э.) и Причерноморский прогиб Д платформенного чехла. Подольская A_1 платформа включает гранит–зеленокаменные пояса II генерации и эндербит–гранулитовую (Сергеевская) область – A_1 . Приднепровская A_2 платформа – гранит–зеленокаменные пояса I и II генераций и амфиболитгнейсовые области. Волынский B_1 нижнепротерозойский подвижные пояса имеет сложную структуру и включает вулканоплутонический пояс, орогены и коллизионные зоны, большие

площади гранит-зеленокаменного пояса II-ой генерации и эндебит-гранулитовые области, Кировоградский B_2 и Приазовский B_3 нижнепротерозойские подвижные пояса имеют ту же, но более усложненную структуру, так как включают зоны активации. Структура Причерноморского прогиба Д платформенного чехла включает активные окраины южной части УКЩ. На рис. 2.4 также приведена схема тектонического районирования Украинского кристаллического щита, состоящего из пяти блоков: I – Волыно–Подольского; II – Белоцерковско–Одесского; III – Кировоградского; IV – Приднепровского; V – Приазовского [23].

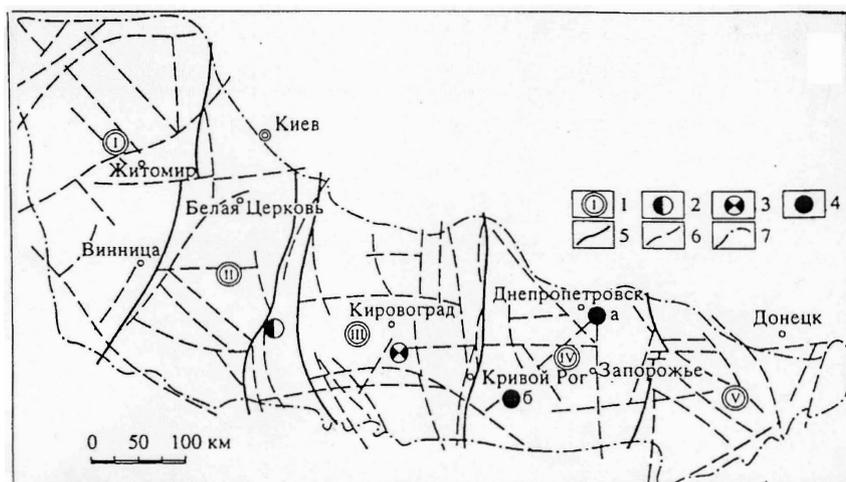


Рис. 2.4. Схема тектонического районирования Украинского кристаллического щита [61]:

- I – геотектонические блоки: I – Волыно–Подольский;
 II – Белоцерковско–Одесский; III – Кировоградский;
 IV – Приднепровский; V – Приазовский;
- 2 – Майское месторождение гнейсово–гранулитовой шовной зоны;
 3 – Юрьевское месторождение раннепротерозойских складчатых зон и шовных прогибов; 4 – Сергеевское месторождение (а) и месторождение Балка Широкая архейской гранит–зеленокаменной области (б);
 5 – глубинные разломы, разделяющие геоблоки УКЩ; 6 – разломы, разделяющие блоки последующего порядка; 7 – контур УКЩ.

Здесь же приведены четыре месторождения золота: Майское, Юрьевское, Сергеевское и Балка Широкая. Авторы [33, 57] считают, что генезис первичного золота этих месторождений связан с процессами формирования земной коры регионов и рудоносных термальных структур на границе раздела кора – верхняя мантия. Поэтому особенно богаты насыщенными из пород гидросульфидами золота и серебра (AuHS, AgHS)–, и движущимися снизу вверх под давлением до обеднения флюида по этим металлам (зона концентрирования). Затем флюиды, охладившись, движутся сверху вниз по другим образовавшимся каналам, глубинным трещинам, трещиноватым участкам (зоны обеднения), обеспечивающим просачивание флюидов «насквозь», нагреваются и насыщаются гидросульфидами. При этом происходит обеднение твердых тел по Au и Ag и повышение их концентрации во флюидах. При движении флюидов практически по замкнутым маршрутам протекают обменные реакции с участием золота, серебра и других благородных металлов, содержащихся в андезитах (или других горных породах) на кларковом уровне, и переходящих во флюидную фазу с фактором обогащения Au в 200–300 раз и Ag в 100–200 раз. Происходит вынос этих металлов из пород (андезитов, алунитов и др.), их 100–300 кратное концентрирование с выносом в направлении к поверхности земной коры и образованием месторождений. Флюиды подпитываются энергией от тектонической тепловой энергии, обусловленной субвулканической и вулканической деятельностью или от глубинного источника тепла также магматического происхождения – андезитовой (базальтовой, алунитовой) магмы. В результате кварциты, андезиты, рудное золото, серебро и платиноиды выносятся флюидами с образованием сопряженных зон месторождений и рудных тел, содержащих полезные ископаемые. Площадь, охватываемая обменными процессами, составляет от десятков до сотен квадратных километров. В результате обменных процессов с участием флюидов происходит не только изменение геологических пород, но и образование полиметаллических месторождений Pb, Zn, Ni, Cu, Ti, Fe, Au, Ag и платиноидов. При щелочном метасоматозе образуются метаморфные

породы и метасоматические альбититы, микроклиниты, зоны окварцевания и другие рудные тела [31]. Глубины протекания золотой минерализации зависят от природы участвующих пород и состава флюидов, температуры, давления и могут превышать 3–3,5 км. Поэтому зеленокаменные пояса (ЗКП) архейских пород являются индикаторами золотоносности руд, проявляют высокую золотоносность и дают более половины добычи золота мира. ЗКП являются также источниками платины и платиноидов. Именно только в пределах регионов ЗКП выявляются месторождения золота, серебра и платиноидов, при содержании последних на уровне от 0,1 до 2,5–10 г/т. Причем, часто платина и платиноиды в этих месторождениях находятся в ассоциации с золотом. В проторозое золотое и платиноидное оруднение развивалось в краевых частях платформ и в границах внутренних платформенных прогибов, что может также свидетельствовать о гидротермальных процессах переноса этих металлов при образовании их месторождений. В Северной мегазоне и Средне-земноморской зоне, а также в позднем палеозое (320–325 млн. лет до н.э.) и мезозое (160–170 млн. лет до н.э.) на территории Евразии (в том числе и на Украине), Австралии и Северной Америки образовались множественные среднеглубинные месторождения золота с сульфидно–колчеданными и сульфидно–кварцевыми рудами. Глубины залегания рудных золотоносных тел не больше 2,0–2,5 км. В Срединной мегазоне и на Тихоокеанском поясе образовались преимущественно малоглубинные (около 1,0–1,5 км) девонские 320–400 лет до н.э., продолжительность 80 млн. лет; Восточная Австралия и более молодые мезозойские (70–225 млн. лет до н.э.), Восточный Узбекистан, Забайкалье, Горный Алтай и др.) и кайнозойские (70 млн. лет до н.э.) месторождения [8, 29]. Богатые золотом в Среднем Приднепровье верхнеархейские зеленокаменные структуры такие, как Сурская, Чертомлынская, Верховцевская, Белозерская, всегда сопряжены с гранитогнейсовыми куполами, имеющие существенное сходство с золотоносными зеленокаменными.

Исходя из геологической структуры УКШ, можно сделать следующие выводы. Огромные площади гранит–зеленокамен-

ных поясов I и II генераций имеют сходство с золотоносными структурами многих регионов мира, на которых располагаются и обрабатываются крупнейшие месторождения золота, серебра и платиноидов. К ним относятся: Поркьюпайн, Керкленд–Лейк, Коломек, Вайт Ченел, Симилко и Хоумстейк на Канадском щите, Baltic, Black Pine, Livengood, Lone Tree, Mesquite, Picacho, Rawhide–Denton, Round Mountain, Sleeper, Twin Creeks, Yuba – на щитах США, Kalgoorli Tailings, Kanowna Belle, Bluebird, Bronzewing, Copperhead, Granny Smith, Hedges, Mount Charlotte, Ora Banda, Rusler’s Roost, St Ives, Super Pit и др. – на гранит–зеленокаменном щите Австралии, Bharat, Indian Copper Complex, Collar – в Индии [65]. Поэтому перспективы открытия новых богатых золотом месторождений на УКЩ несомненны.

Промышленные содержания золота в Майском месторождении в Побужье составляют от 3,5 до 300 г/т. Если усреднить содержание золота от 5,0 до 100 г/т и отнести к площади золотоносного района (10×1,5) км при мощности пласта в 1–15 м, плотности породы 3 т/м³, то запасы золота можно оценить в 2250–4500 т. Эти значения запасов золота следует считать условными, но свидетельствующими о высокой перспективности Майского месторождения золота на УКЩ. Перспективность многократно возрастает, если рассматривать рудопроявления золота не только в приповерхностном рудоносном слое, но и на глубинах 2,5–33 км. В богатых золотом рудах Майского месторождения, преобладают крупные золотины, содержащие от 98,2 до 99,0 % Au с примесью серебра до 1,7 %. Мелкое золото, отличающееся также высокой пробой (Au – 97,7, Ag – 2,2, Cu – 0,1 %), ассоциировано с теллуридами – кавалеритом, теллуrowисмутитом и самородным теллуrom, содержащем примесь сурьмы. На Савранском рудном поле кроме Майского обследованы также Савранское, Чемирпольское и Полянецкое месторождения золота. По данным авторов работы [33] в Савранском и Капитановском рудных полях с базит-ультрабазитовыми породами в золотоносных корах выветривания обнаружены промышленные содержания золота, равные 0,3–9 г/т. Золоту сопутствует преобладающее серебросодержащее оруднение. В сульфидных и

арсенопиритных рудах содержание золота достигает $7,5 \cdot 10$ г/т. Следует отметить, что в Побужском регионе Кировоградской обл., включающем Капитановское месторождение, расположенное на юго-западном склоне УКЩ и имеющее сопутствующие никель–кобальт–сульфидные руды с промышленными количествами платиноидов (платина 0,134–0,3 г/т, палладий 0,04–0,18 г/т, осмий, рутений и др.) и золото от 3,8 до 100 г/т [27, 61–64, 67]. Липовеньковское, Заводской участок, Побугское, Демовярское и др. имеют золото–сульфидно–кварцевую, золото–кварцевую минерализацию с сопутствующим серебром, а также золотосодержащие серебросодержащие объекты кор выветривания. Золоторудная минеральная ассоциация Побужья, включающая минералы сульфидных руд – халькоперит, сфалерит, пирритон, пирит, теллуриды золота – кавалерит – AuTe_2 , монтбрайт – Au_2Te_3 , а также золотосодержащие минералы цветных металлов: мальдонит – $\text{Au}_2\text{Bi}(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$, теллуровисмутит, самородный теллур, содержит и элементное золото. Интересно, что о вероятности наличия в Побужском месторождении сульфидных никель–кобальтовых руд зоны с более высокой концентрацией платиноидов и золота указывали авторы работы [61] более 20 лет назад.

Следует особо рассмотреть кайнозойскую эру в геологии, сыгравшую основную роль в образовании ландшафта нашей планеты. Именно в неогеновый период, длительностью 25 млн. лет кайнозойской эры, закончилось формирование альпийской складчатой системы, завершено образование высочайших горных хребтов, – Альп, Алтай, Гималаев, Карпат, Балкан, Апеннин, а также Малой Азии, Крыма, Кавказа и других горных систем. Одновременно мощные складчатые области возникали по периферии Тихого океана на восточном побережье Азии: на Анадыре, Камчатке, Сахалине, в Японии, на Филиппинах и в Новой Гвинее и на западном побережье Америки – в прибрежной части Кордильер и Анд. Интенсивное горообразование на суше и поднятие дна с возникновением островов в океанах сопровождалось сильной вулканической деятельностью, возникли вулканические острова, океанические хребты, островные дуги и океаниче-

ские впадины. Проявление вертикальных колебательных движений обусловило непрерывное изменение размеров и очертаний бассейнов и морей и постепенное нарастание их изоляции от океанов (Каспийское, Черное, Средиземное моря). В результате поднятия земной коры, вследствие бурной вулканической активности, на дне юго–восточной части Тихого океана выросли Карпаты [32].

В результате сложных геологических преобразований на территории Украины возникли золоторудные регионы, которые можно сгруппировать в следующие металлогенические провинции: Закарпатская (I), Закарпатская (II), Мармарошская III, Предкарпатская IV, Добруджинская V, Горно–Крымская (VI), Волынская VII, Подольская VIII, Белоцерковская IX, Голованевская X, Кировоградская XI, Западно–Ингулецкая XII, Криворожско–Кременчугская XIII, Приднепровская XIV, Орехово–Павлоградская XV, Западно–Приазовская XVI, Центрально–Приазовская XVII, Восточно–Приазовская XVIII). Для этих провинций характерно 11 металлогенических зон, 19 рудоносных полей и 164 месторождений и рудопроявлений самородного золота, золото–серебряных сплавов и золото–серебросодержащих полиметаллов (рис. 2.5) Чахрейской дуги, выявленной на протяжении около тысячи км в структуре Украинского щита и Воронежского выступа (рис. 2.6).

В Западной части Украинского щита к настоящему времени известно более трех десятков рудопроявлений (месторождений), более сотни геологических регионов повышенной минерализации золота, а также более тысячи площадных геохимических аномалий, в разное время выявленных геолого–производственными организациями Украины [57]. Анализ накопленных геологических материалов позволил выделить в докембрийских комплексах западной части Украинского щита выявлен ряд золотоносных и золоторудных районов, которые отличаются геологическим строением, тектоническим положением геоструктуры Украинского Карпатско–Добружинско–Крымского рудоносного региона (КДК), Украинский кристаллический щит (УКЩ), а также Донецкий регион [33].

Таблица 2.3. Днепровско-Донецкая металлогеническая провинция

Структурно-металлогенические зоны	Металлогенические зоны	Рудные, рудоносные районы	Рудные, рудоносные поля	Месторождения, рудопроявления
1	2	3	4	5
				212. Беляевское Ag 214. Медведовское Ag
				213. Велико-андреевское Ag
XIX. Донецкая	15. Центральная-Донбасская			215. Михайловское
	16. Волновская (Южно-Донбасская)			216. Стыла Ag 217. Мокрая Мандрыкина Ag 218. Рудник Дальний Ag 219. Раздольненское Ag 220. Комсомольское Ag
	17. Персиановская			221. Амросиевское 222. Больше-мешково
	18. Нагольчанская		27. Есауловское	223. Благодатное 224. Есауловское Ag 225. Южно-Есауловское Ag 226. Комсомольское Ag
			28. Нагольно-Тарасовское *	227. Журавское* Ag 228. Нагольно-Тарасовское Ag 228. Березовское Ag
			29. Нижне-Нагольчанское *	231. Центральное-Нагольчанское Ag
			30. Бобринское *	232. Бобринское *
				233. Дьяково-Бобринское 234. Медвежанское Ag 235. Берестянское * Ag 236. Каргамышское Ag

Примечание: * рудные районы, рудные поля, месторождения Ag — объекты с преобладанием оруднения серебра

На Украинском щите в его Приднепровском мегаблоке находится типичная гранит-зеленокаменная область с характерными гранито-гнейсовыми куполами, зеленокаменными поясами между ними и приуроченными к ним масштабными месторождениями железа и золота.

К настоящему времени достаточно определенно выяснено, что докембрийские платформы состоят из мегаблоков, ограниченных разломами, уходящими в верхнюю мантию. Внутренние структурные «узоры» и наборы формационных типов различны в мегаблоках, дисгармонируют в зонах их стыкования, а положение поверхности Мох и других сейсмических горизонтов тоже различно в них. Поверхность Мохоровича представляет собой планетарную поверхность раздела, которая принята за нижнюю границу земной коры [30].

Соответственно ранняя континентальная земная кора состоит из двух гранито-зеленокаменных областей – Приднепровской и Воронежской, разделенных субширотным рифтогенным гребнем Днепровско-Донецкой впадины, [8, 14, 15], зеленокаменных областей – Приднепровской и Воронежской, разделенных субширотным рифтогенным гребнем Днепровско-Донецкой впадины.

Исходя из размещения магнитных аномалий, вызванных железисто-кремнистыми формациями, архейская островная дуга протянулась в субмеридиальном направлении, а также имеет боковые ветви, состоящие, из отдельных островов. Сведения о наличии формаций в Пачелмчхой и Московской синеклизах отсутствуют, поскольку фундамент в них погружен на большие глубины, достигающие 1,5-2,0 км в первой из них и до 5 км в Московской впадине. Именно в направлении этих впадин теряется северное продолжение Курской Магнитной Аномалии (КМА). Магнитные аномалии среди выступов фундамента в Белоруссии и в Прибалтике отвечают другой островодужной ветви, имеющей иные тектоно-типы железисто-кремнистой формации.

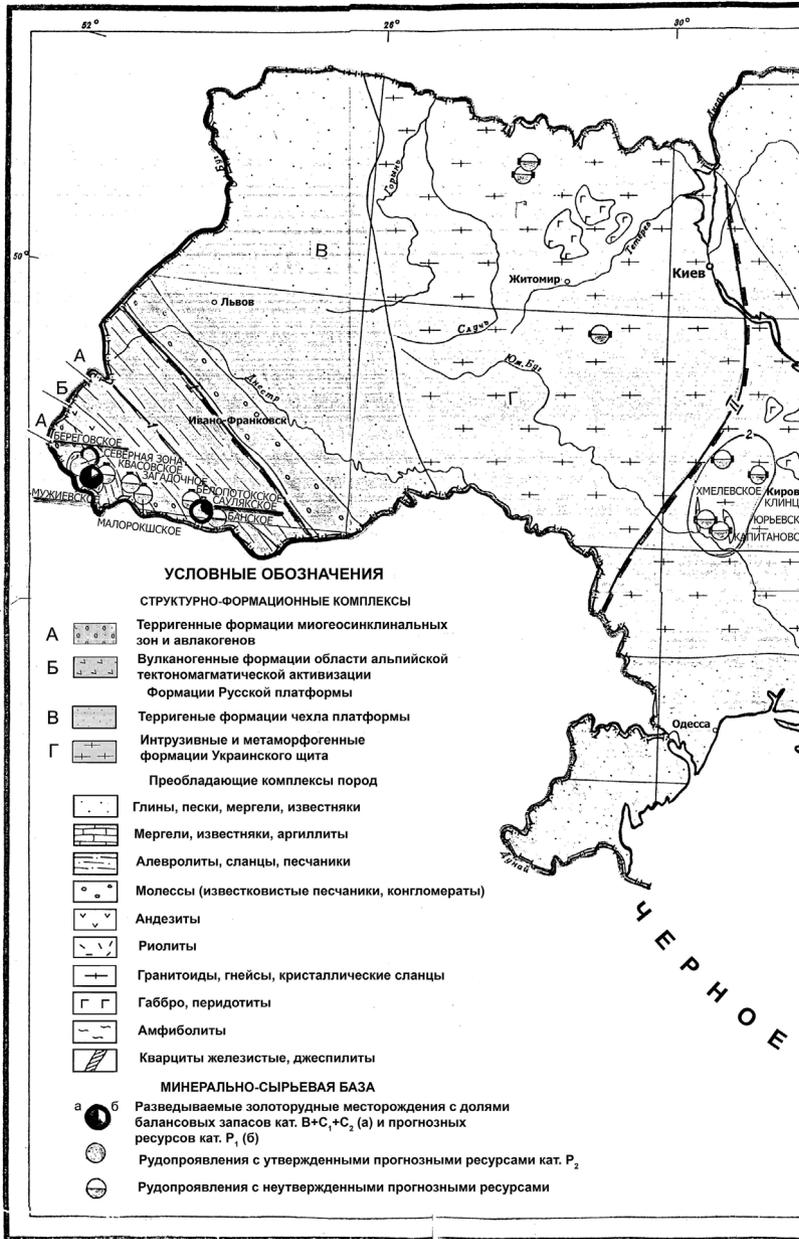
В обнаженном фундаменте Балтийского щита, в Карелии и на Кольском полуострове железистые породы тоже залегают в целом в створе островодужного поднятия Украинского щита и Воронежского выступа, возможно, в совокупности они являют-

ся фрагментами некогда длинной субмеридиональной гирлянды островов. Возможно, архейская цепь островов протягивалась от широты Херсона до широты Мурманска, и тогда она сравнима по размерам с островными дугами Западной окраины Тихого океана [30]. Островодужное поднятие, обнаруженное в фундаменте Украинского щита и Воронежского выступа, можно сопоставить с дугообразно изогнутым островом Хонсю Японской цепи островов. Она имеет подобные размеры – около 1000 км в длину и 180–200 км в ширину. Архейская дуга тоже построена антиклинарно. Она обращена внешним краем на восток. Однако фронт дуги деформирован разломами. Направление изгиба дуг подтверждается простиранием ее внутренних структурно-формационных зон, подобному в современных дугах, например, того же острова Хонсю [43].

Если эти соображения справедливы, то можно объяснить различия в простирании структурных зон Приднепровского мегаблока и территории КМА. Переход северо-восточного простирания основных структурных зон Приднепровья, оборванных широтным гребнем Днепровско-Донецкой впадины и переходом в северо-западные простирания КМА, просто объясняется их дугообразным изгибом. На широте Павлограда Украинской оси магнитных аномалий Приднепровского мегаблока КМА зоны приобретают четкие северо-западные простирания, но в 50 км севернее фундамент мегаблока резко погружается на север и теряется в глубинах грабена Днепровско-Донецкой синеклизы и выступы кристаллического щита с набором кристаллических пород и уровнем золотоносности месторождений золота и, следовательно, со значительными перспективами промышленной золотодобычи. Наиболее важными из них являются гранит-зеленокаменные области древних щитов – уникальные структурные элементы земной коры, присущие архейскому периоду его становления и образования крупнейших месторождений золота, серебра, меди, железа и других металлов. На УКЩ в его Приднепровском мегаблоке находится типичная гранит-зеленокаменная область с характерными гранитно-гнейсовыми куполами, зеленокаменными поясами между ними и приуроченными к ним месторождениями железа и золота [43].

Фундамент Восточно-Европейской платформы состоит из двух гранитно-зеленокаменных областей – Приднепровской и Воронежской, разделенных субширотным рифтогенным грабеном Днепровско-Донецкой впадины (см. рис. 2.6) [43]. На месторождениях золота (рис. 2.6–2.11) выделяются две группы элементов: а) участвующие в переносе золота (хлор, фтор, сера, сурьма, углерод, кислород): б) ассоциирующие с продуктивной минерализацией (медь, уран, платина, вольфрам, висмут, теллур, цинк, свинец, сурьма, мышьяк, ртуть) [44–46].

Ассоциации элементов, типичные для различных циклов миграции золота, отличаются друг от друга. К числу постоянных спутников золота в месторождениях различных генетических типов и возрастных уровней относятся соединения золота $Au(I, III)$, а также соединения золота(1) с гнейсовыми куполами, зеленокаменными поясами между ними и приуроченными к ним богатыми месторождениями золота, серебра и железа [43]. По сути сплавов железа и золото-серебросодержащих полиметаллов (рис. 2.5) Чахрейской дуги, выявленной на протяжении около тысячи км в структуре Украинского щита и Воронежского выступа (рис. 2.6). В Западной части Украинского щита к настоящему времени известно более трех десятков рудопроявлений (месторождений), более сотни геологических регионов повышенной минерализации золота, а также более тысячи площадных геохимических аномалий, в разное время выявленных геолого–производственными организациями Украины [57]. Анализ накопленных XI соединений Au^+ , а также компонентов комплексных соединений этого элемента анионного типа AuX, AuX_2 где X^- – хлор, бром, иод. Кроме того, золото – существенный спутник собственно медных, медно-никелевых, медно-молибденовых, мышьяковых, полиметаллических, сурьмяных и ртутных комплексных месторождений. Максимальная подвижность золота и его перераспределение отмечаются в системах с хлоридным составом водных флюидов. Согласно данным экспериментов, золото мобилизуется хлоридным флюидом в высокотемпературной части колонны и переотлагается в более низкотемпературной [46]. В природных образованиях наиболее типичны



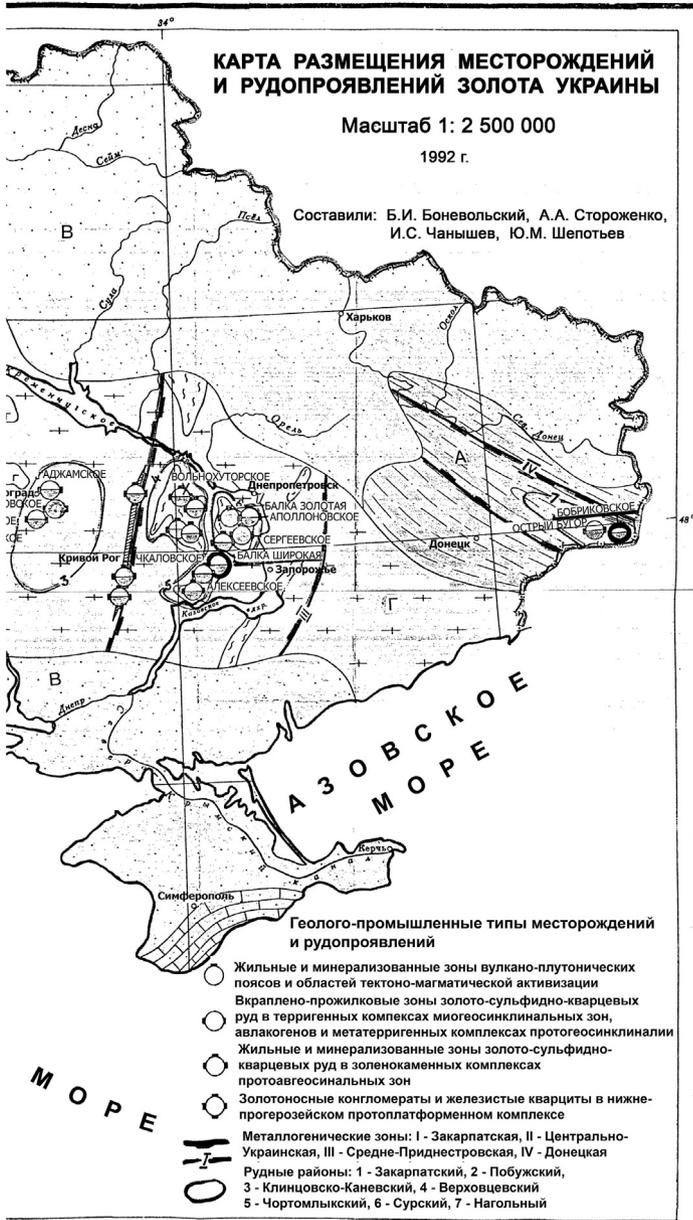


Рис. 2.5. Детальная карта размещения месторождений золотоносных руд Украины, расположенных на УКЩ [34] и рудопроявлений золота Украины по Б.И. Боневольскому с сотрудниками

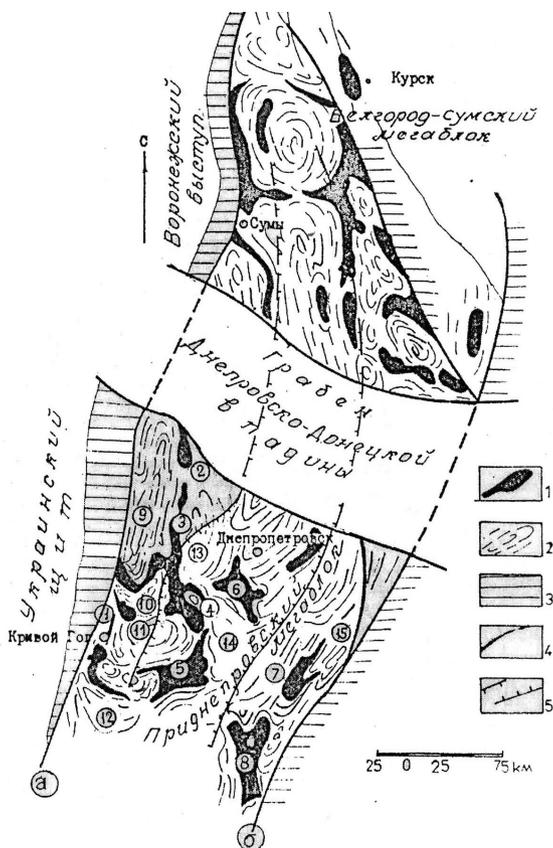


Рис. 2.6. Архейская островная дуга, реконструируемая в фундаменте Украинского щита и Воронежского выступа.

1 – синформы зеленокаменных поясов; 2 – гранитно-гнейсовые купола; 3 – нижнепротерозойские породы рамы; 4 – глубинные разломы, установленные и предполагаемые: Криворожско-Кременчугский /а/, Орехово-Павлоградский /б/ и другие; 5 – примерные границы островодужного известково-щелочного вулканизма. Основные складчатые структуры/обозначены цифрами в кружках/.

Синформы /1-8/: 1 – Саксаганская; 2 – Кобелякская; 3 – Верховцевская; 4 – Софиевская; 5 – Чертомлыкская; 6 – Сурская; 7 – Конская; 8 – Белозерская; гранито-гнейсовые купола /9-15/: 9 – Пятихатский; 10 – Демуриной; 11 – Саксаганский; 12 – Южный; 13 – Криничанский; 14 – Запорожский; 15 – Камышевахский.

соединения типа AuCl и AuCl_3 . Устойчивость комплекса AuCl определяется стандартным электродным окислительно-восстановительным потенциалом пары $\text{Au} + \text{Cl} \leftrightarrow (\text{AuCl})^+ + e^-$ (чем ниже значение потенциала, тем устойчивее комплекс AuX , где $\text{X}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Эффективными переносчиками золота являются образования типа $\text{AuCl}_2^-, \text{AuCl}_4^-$ а также их гидролизованые формы, устойчивые в растворах с высоким окислительным потенциалом и положительно заряженным $(\text{NH}_4)^+$ -ионом. Хлорное золото образуется также при растворении золота в хлоридах железа(III), меди(II) при наличии окислителей. Наряду с хлором в переносе золота определенную роль играли соединения типа RAuCl_2 , где R – нейтральный лиганд (NH_3) или ионов выполняющих функцию окислителя ($\text{X}_2 - \text{J}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2$). Характерно, что аммонийные комплексы устойчивее хлоридов золота. В процессе рудоотложения происходил распад комплексов. Высвобождающиеся ионы аммония накапливались в остаточных растворах. Переносу золота в хлоридных комплексных растворах способствовала уголекислота. Миграция золота связана также с формированием растворимых золото-сернистых соединений. Последние большей частью метастабильны и распадаются с образованием металлической фазы. В природных условиях отмечаются комплексные соединения с лигандом в виде иона гидросульфида HS^- . В образовании комплексов золота с серой принимает участие и кислород. Сульфат- и тиосульфат-ионы могут образовываться при высокой активности кислорода. В растворах, содержащих сероводород, золото мигрирует преимущественно в одновалентной форме (с серой наибольшее сродство имеет одновалентное золото). Поэтому перенос золота может осуществляться, когда кислород еще не связан в минеральных фазах, а также на конечных этапах при поступлении растворов в приповерхностные зоны, обогащенных кислородом (O_2, O^-). а также следует учесть образование флюидов, поскольку гидротермальные флюиды, насыщенные молекулярными галогенидами с которыми связано формирование вулканогенных залежей массивных сульфидных руд, также могут переносить золото.

Таковы чисто внешние данные, разумеется, недостаточные для однозначного истолкования их в качестве признаков островодужной природы рассматриваемой архейской обстановки. Для доказательства ее наличия имеются более основательные данные о составе и размещении структурно-вещественных комплексов и внутреннем строении фундамента. Поэтому далее освещаются данные по Украинскому щиту, фундамент которого сравнительно обнажен и значительно полнее изучен [37].

В Приднепровском мегаблоке распространены две серии пород – конкская и белозерская. Первая серия сложена в основном из вулканогенных пород, при этом в ее нижней свите преобладают базальтоиды преимущественно толеитового типа, затем следуют ультрамафиты и базальтоидная железисто-кремнистая формация. В верхней свите наряду с базальтоидами важная роль принадлежит средним и кислым энффузивам в виде порфиroidных формаций.

Глубинное строение тектоносферы и проявление месторождений золота на Украинском щите, показано на рис. 2.7. Как видно Украинский щит буквально усыпан золото- и серебропроявлениями [37]. Установлено, что в Украине, Австралии и Северной Америке образовались множественные среднеглубинные месторождения золота с сульфидно-колчеданными и сульфидно-кварцевыми рудами. Глубины залегания рудных золотоносных тел не больше 2,0–2,5 км.

Вследствие сложных геологических преобразований на территории Украины также возникли богатые золотом и серебром регионы, которые можно сгруппировать в следующие металлогенические провинции: Карпатско-Добружинско-Крымской рудоносный регион (КДК), Украинский кристаллический щит (УКЩ) и также Донецкий регион [33].

Детальная карта золотоносных руд Украины, в том числе и УКЩ, приведена на рис. 2.5 [34]. В таблице 2.2 приведены данные о металлогеническом районировании золоторудных и серебросодержащих месторождений УКЩ. В таблице 2.2 рассмотрены 48 золоторудных и серебросодержащих месторождений и рудопроявлений Закарпатья.

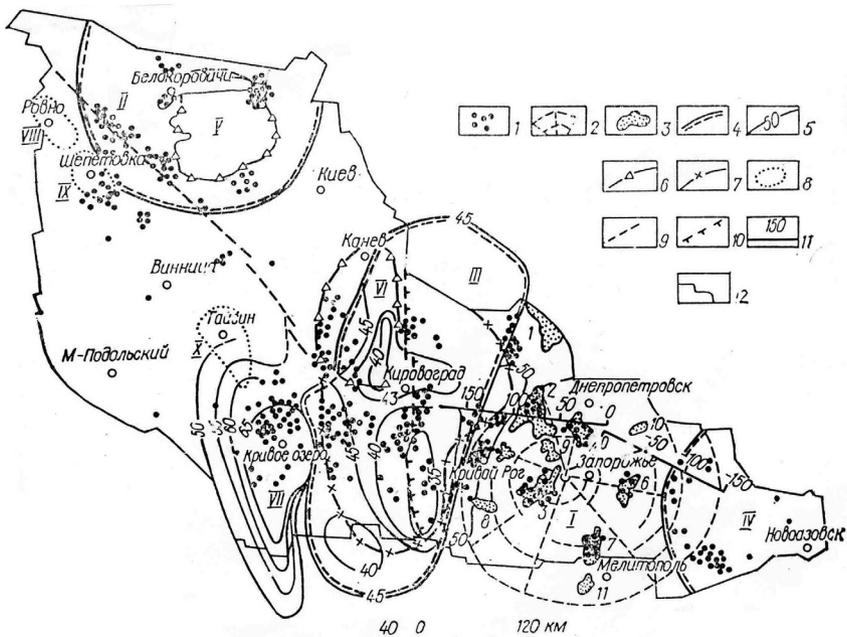


Рис. 2.7. Схема золотопоявлений Украинского щита (по данным [45] и А.Н. Комарова): 1 – золотопоявления; 2 – Приднепровский палеосвод (I); 3 – зеленокаменные синклинали; 4 – границы протоплатформ: Вольнской (II), Кировоградской (III), Призовской (II); 5 – изоглубины (км) основания земной коры; 6 – границы анортозит-рапакивигранитных мантийных диапиров: Коростенского (V), Корсунь-Новомиргородского (VI); Кривоозерская депрессия (VII); 7 – граница апикальной части Кировоградского мантийного диапира; 8 – предполагаемые контуры криптоинтрузий: Ровенской (VIII), Шепетовской (IX), Гайсинской (X); разломы: 9 – Центральный, 10 – Кировоградский; 11 – сейсмический профиль, проходящий через северный склон Приднепровского палеосвода (см. рис. 2 справа); 12 – границы Украинского щита

2.2. Золото-полиметаллические месторождения Береговского рудного поля Карпатского региона

Береговское рудное поле расположено во внутренней зоне Карпат вблизи их сочленения с Паннонским срединным масси-

вом [37]. В геологическом строении района участвовали два структурных этажа. Нижний этаж представлен комплексом вулканогенно-осадочных пород предположительно Т-Ж возраста, верхний – с чередующимися осадочными и вулканогенными толщами неогена.

На Береговском месторождении основная масса золото-серебро-полиметаллических руд локализована в туфовидных липаритах, являющихся субвулканическими образованиями. Золото-полиметаллическое оруднение концентрируется в мощных полях аргиллизитов, меняющихся на глубине площадными ореолами адуляризации, альбитизации и локальными телами кварц-полевошпатных (адуляровых, адуляр-альбитовых и альбитовых) метасоматитов. Внешние зоны метасоматических ореолов характеризуются господством каолинитовых и гидрослюдистых преобразований с тенденцией к снижению содержания на глубине кремнистых пород [37]. Процессы адуляризации проявлены лишь на рудоносных участках, где они тесно связаны с золото-полиметаллическим оруднением, а адуляр является одним из основных минералов предрудных и синрудных парагенезисов.

В пределах Береговского рудного поля главная рудоконтролирующая роль принадлежит Береговскому разлому северо-западного простирания, а также серии вулканических куполов, развитых по периферии рудного поля, – Золотистый, Керек и др. (рис. 2.8).

Рудные тела («рудные зоны», по терминологии местных геологов) приурочены к серии разрывных нарушений северо-восточного (Береговский участок) и субширотного (Мужиевский участок) направлений и выделяются некоторыми исследователями в качестве самостоятельных месторождений. Морфологически рудные тела представлены жилами и жильными зонами и штокверками. Первый тип характерен для основной массы рудных тел Береговского месторождения, а также для средних и глубоких горизонтов Мужиевского месторождения. Второй тип свойственен только верхним горизонтам Мужиевского месторождения. Жилы и жильные зоны сложены кварц–колчеданно–полиметаллической минерализацией с самородным золотом и сопутствующим

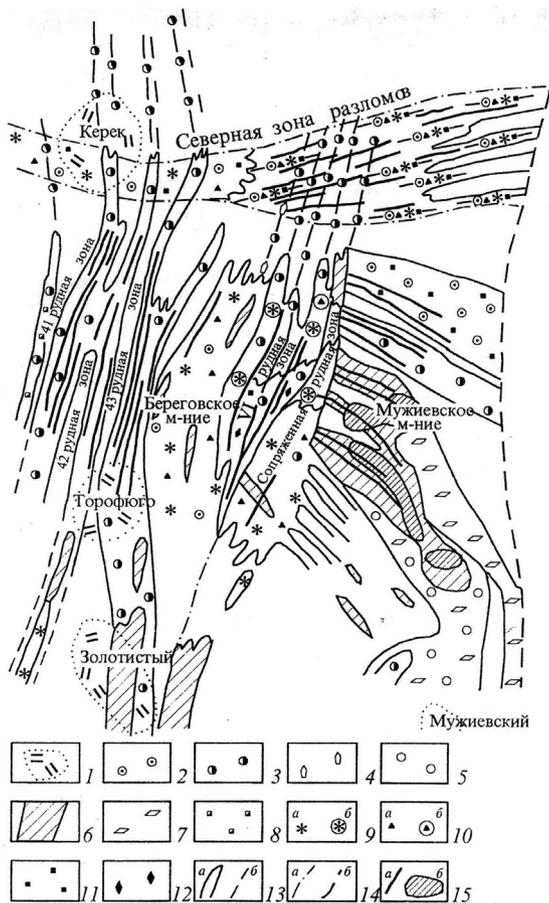


Рис. 2.8. Схематическая карта минералогических ореолов Береговского рудного поля [37]:

- 1 – экструзивно-купольные тела риолитов; минералогические ореолы;
 2 – молочно-белый кварц, 3 – аметистовый кварц, 4 – друзовидный кварц,
 5 – опал, халцедон, 6 – барит, прожилки, 7 – барит, вкрапленность, гнезда, 8 – гематит, 9 – сфалерит (а – прожилки, б – гнезда),
 10 – галенит (а – прожилки, б – гнезда), 11 – пирит, 12 – халькоперит;
 13 – границы ореолов (а – прослеженные, б – предполагаемые);
 14 – тектонические нарушения (а – рудоконтролирующие разломы, б – прочие), 15 – рудные тела (а – золото-полиметаллические, жильные, б – собственно золотые, штокверковые).

щим серебром при варьирующем соотношении нерудной и рудной составляющих. Штокверки образуют на верхних горизонтах месторождений изотермические тела в плане, сходящиеся в низ на конус. Они сложены кварц–каолинит–диккитовой минерализацией с развитием тончайшей сети прожилков и вкраплений кремневидного кварца с баритом, опалом, халцедоном и самородным золотом и серебром.

Рудные тела Береговского и Мужиевского месторождений трассируются прожилково-вкрапленными минералогическими ореолами, включающими весь набор минералов, характеризующих процесс рудообразования на изученных промышленных объектах. Детально вопросы минералогии, типоморфизма отдельных минералов, а также последовательности минерало-образования изложены в работах авторов [37]. Анализ имеющихся материалов минералогического картирования на Береговском рудном поле в течение 1989–1991 г.г. позволили выделить широкий спектр минералогических ореолов, определить их временные соотношения, а также составить карту минералогических ореолов (рис. 2.8).

Были получены новые данные о строении известных рудных зон и их отдаленных флангов, выявлен характер минералогических ореолов в участках развития экструзивно-купольных построек [37].

Установлено, что интенсивность развития ореолов с анкеритовой минерализацией определяется интенсивностью развития рудовмещающих кварц-полевошпатовых метасоматитов с альюитом и адуляром, составляя 10–50 % от объема вмещающих пород на Береговском месторождении и 5–20 % на Мужиевском. При этом намечается общая тенденция в нарастании интенсивности процесса анкеритазации от флангов (5–10 %) к центральной части (20–50 %) рудных зон. Эта закономерность наиболее отчетливо проявляется на Береговском месторождении, что обусловлено различиями в интенсивности предрудного окварцевания (большая на Береговском месторождении, меньшая на Мужиевском). В рудную стадию формировалась основная масса минералогических ореолов Береговского рудного поля [37]. Последние минералы более разнообразны по составу. Из нерудных минера-

лов широко представлены разновидности кварца (молочно-белый, аметистовидный, серый) с тонкозернистой и друзовидной структурами, характерны также минералы опал ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), халцедон (сапфир, агат и др.), барит (BaSO_4) [30]. Сульфидная минерализация представлена пиритом, халькопиритом, галенитом, сфалеритом с различными соотношениями перечисленных минералов в ореолах. Отмечаются широкие вариации в структурно-текстурных особенностях сульфидов.

Колчеданно-полиметаллические ореолы ранней сульфидной стадии представлены прожилками молочно-белого и серого кварца тонкозернистой структуры с вкрапленностью и прожилковидными обособлениями пирита, халькопирита, сфалерита и галенита (соотношение кварца и сульфидов колеблется от 1:1 до 1:2, вплоть до полного преобладания сульфидов). Ореолы колчеданно-полиметаллического состава наиболее развиты на Береговском месторождении. На Мужиевском месторождении они проявлены лишь на участках развития осадочных пород, насыщенных дорудной пиритовой минерализацией. В зоне контакта жил и прожилков колчеданно-полиметаллического состава с альбит-кварцевыми метасоматитами, содержащими обильную вкрапленность «веснушчатого» анкерита, происходит укрупнение агрегатов последнего и соответственно обогащение прожилков анкеритом.

Поздняя сульфидная стадия характеризуется формированием ореолов аметистовидного кварца с постоянным присутствием галенита, сфалерита, пирита и гематита. Состав и соотношения сульфидных минералов существенно варьируют, что приводит к образованию ряда «аметистсодержащих» ореолов (аметист-сфалерит-галенитовых, аметист-сфалеритовых, аметист-гематитовых). Данные ореолы типоморфны для Береговского месторождения, а на Мужиевском развиты только на северном фланге. Ореолы аметистовидного кварца имеют значительную протяженность по простиранию и падению рудных зон, трассируя линейные разломные зоны.

Ореолы кварц-баритовой минерализации, формирующиеся в заключительный период рудообразования, содержат резко

пониженное количество сульфидов, представленных прожилками и гнездами галенита, реже сфалерита. В парагенезисе с баритом постоянно присутствуют волосовидные прожилки и друзовидные агрегаты кварца. Ореолы кварц-баритового состава играют резко подчиненную роль на Береговском месторождении (1 %), приобретая существенное значение на Мужиевском (до 15 %), а также на южных флангах обоих месторождений (рис. 2.9). Минералогические ореолы ранней и поздней сульфидной и кварц-баритовой стадий вмещают основную часть промышленного золото-колчеданно-полиметаллического и собственно золотого оруднения (рис. 2.10).

Рудные зоны с неконтрастной зональностью преимущественно развиты на Береговском месторождении (рис. 2.10). Они сопровождаются протяженными ореолами аметистового кварца с вкрапленностью гематита, галенита, сфалерита. Данные ореолы выдержаны по составу и простиранию рудоносных структур (рис. 2.10). Слабоконтрастная зональность свойственна рудным зонам как Береговского, так и Мужиевского месторождения (рис. 2.7). Для рудных зон Мужиевского месторождения этот тип зональности проявляется в развитии на верхних горизонтах рудных зон ореолов кварц-баритовых прожилков, насыщенных на глубине вкрапленностью галенита. На Береговском месторождении слабоконтрастный тип зональности выражается в изменчивости структурно-текстурных особенностей минеральных агрегатов.

На верхних горизонтах в ореолах аметистовидного кварца распространены гнездовидные скопления сфалерита и галенита, сменяющиеся на глубине колчеданно-полиметаллической минерализацией.

Контрастный тип зональности (рис. 2.9) типичен для рудных зон Мужиевского месторождения и локально проявлен на флангах отдельных рудных зон Береговского месторождения. Данный тип зональности обусловлен развитием на верхних горизонтах ореолов кварц-баритовых и баритовых прожилков, сменяющихся на глубине галенитовой, далее сфалеритовой и на самых нижних горизонтах халькоперит-пиритовой минерализацией.

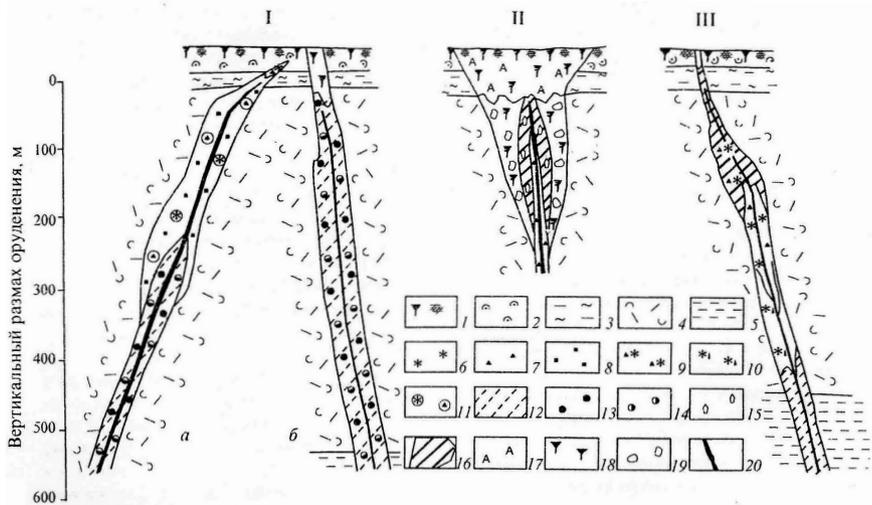


Рис. 2.9. Типы зональности минералогических ореолов рудных тел изучаемых месторождений:

I – Береговское месторождение (а – слабоконтрастная, б – неконтрастная зональность); II – Мужиевское месторождение (слабоконтрастная зональность); III – Мужиевское месторождение (контрастная зональность); 1 – почвенно-растительный слой; вмещающие породы: 2 – верхние туфы, 3 – верхняя осадочная толща, 4 – средние туфы и инъективные образования, 5 – нижняя осадочная толща; минералогические ореолы: 6 – сфалерит, 7 – галенит, 8 – пирит, 9 – галенит:сфалерит 2:1, 10 – сфалерит :галенит 2:11, 11 – гнезда сфалерита и галенита, 12 – прожилки пирит-галенит-сфалеритового состава; рудный кварц: 13 – серый, 14 – аметистовидный (тонкозернистые и шестоватые образования), 15 – друзовидный; 16 – барит; 17 – алунит; 18 – гидроксиды железа (пятна, прожилки); 19 – пустоты выщелачивания, заполненные друзовидными скоплениями кварца, карбоната, барита; 20 – рудные тела.

Анализ состава картируемых минералогических ореолов с позиций установленных типов рудной зональности позволяет подойти к решению ряда практических задач. Основной из них является прослеживание в пространстве рудолокализирующих

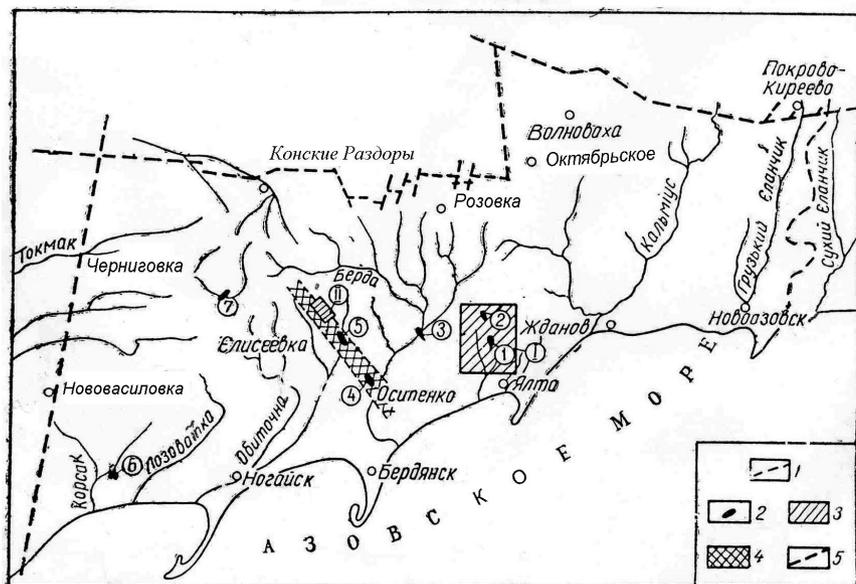


Рис. 2.10. Схема расположения золотой минерализации в железистых породах Приазовского массива: 1 – граница УССР и РСФСР; 2 – проявление золотой минерализации (цифры в кружках): 1 – Демяновский участок Мариупольского железорудного золотосодержащего поля; 2 – Северный участок того же месторождения; 3 – селение Карла Маркса; 4 – Балка Собачья, река Берда; 5 – селение Сороки; река Буртиччя; 6 – Корсак-Могила; 7 – р. Токмак; с. В.Токмак; 3 – магнитные аномалии: I – Манчуська; II – Андреевская; 4 – Сорокинская тектоническая зона; 5 – разломы, которые ограничивают Приазовский массив с севера и запада.

структур, а в их пределах отдельных рудных тел, например, на Береговском месторождении вследствие довольно однообразного состава минералогических ореолов большинства рудных зон с проявлением неконтрастного типа зональности ореолов. В то же время выдержанность в пространстве ореолов аметистовидного кварца с вкрапленностью сульфидов позволяет проследивать рудные зоны далеко за пределами месторождения и определять элементы залегания этих зон. Как показало минералогическое

картирование на северном и южном флангах Береговского месторождения, простираение рудных зон меняется с северо-восточного на субмеридиональное.

В северном направлении наблюдается резкое уменьшение мощности ореолов, вплоть до исчезновения, что свидетельствует о выклинивании рудных зон (рис. 2.8 и 2.9). Поэтому увязку отдельных рудных подсечений в пределах минералогических ореолов необходимо проводить с учетом залегания последних. На флангах Береговского месторождения, где «растянутая» и слабоконтрастная зональность ореолов сменяется контрастной, а пространственная ориентировка рудных тел соответствует элементам залегания зонального ряда выявленных ореолов. На Мужиевском месторождении, где большинство рудных зон характеризуется контрастным типом зональности минералогических ореолов, увязка отдельных рудных подсечений осуществляется в плоскости развития зонального ряда минералогических ореолов.

Минералогическое картирование в пределах Береговского и Мужиевского месторождений позволило [37] провести на отдельных участках переоценку промышленной значимости известных рудолокализирующих структур, а также проследить последние далеко за пределами месторождений (рис. 2.6). Наибольший интерес представляют минералогические ореолы в зоне сочленения рудных тел Береговского и Мужиевского месторождений. В выделенной авторами [37] сопряженной рудной зоне развиты минералогические ореолы, представленные прожилками и гнездами сфалерита в субмеридиональных структурах и ореолами поздних баритовых прожилков с гнездами галенита, трассирующие зоны трещиноватости субширотного простирания. Обнаружено, что в участках сочленения разноориентированных минералогических ореолов наблюдаются значительные раздувы в их мощности с локализацией рудных подсечений, характеризующихся «ураганными содержаниями» золота. Детальная разведка сопряженной зоны с учетом ее структурных особенностей представляет интерес для выявления рудных столбов золотосодержащих руд.

Минералогическое картирование на северном фланге Береговского рудного поля в пределах известной группировки рудных тел, локализующихся в зоне субширотного Северного разлома, позволило выделить наиболее перспективный участок с промышленным оруднением золота. Как видно из рис. 2.9, в Северной зоне разлома рудные тела трассируются протяженными ореолами молочно-белого кварца с колчеданно–полиметаллической минерализацией (ранняя сульфидная стадия). Данный суммарный ореол сужается в западном направлении и расширяется в восточном, распадаясь на несколько струй. В западной части Северного участка, наряду с ореолами колчеданно-полиметаллической минерализации субширотного простирания, фиксируется серия локальных крутопадающих ореолов аметистовидного кварца северо-восточного «береговского» простирания (поздняя сульфидная стадия – см. таблицу), что является отражением северного продолжения структур VI рудной зоны Береговского месторождения (рис. 2.9) [37].

Анализ золотоносности руд северной группировки рудных тел показал, что повышенные содержания золота в них характерны для контура сопряжения двух указанных типов минералогических ореолов, а за его пределами золотоносность резко падает. В последнем случае ореолы позднего аметистового кварца отсутствуют, и рудные тела сопровождаются минералогическими ореолами ранние сульфидной стадии (см. таблицу; рис. 2.9). Предполагается, что участки сопряжения ореолов аметистовидного кварца северо-восточного простирания и субширотных ореолов молочно–белого кварца с рассеянной вкрапленностью сульфидов благоприятны для локализации рудных столбов [37].

Представляет также интерес прослеживание известных рудо-локализирующих структур за пределами участков промышленного оруднения. Так, на северном фланге Береговского месторождения ореолы аметистовидного кварца, продуктивные на золото-полиметаллический тип оруднения, уменьшаются в мощности и экранируются Северной зоной разломов, что свидетельствует о выклинивании «береговских» рудо-локализирующих структур в северном направлении. В то же время на южном фланге рудного

поля (район участков Торофюго и Золотистый — см. рис. 2.9) выдержанность ореолов амтистовидного кварца на значительных расстояниях указывает на продолжение рудолокализирующих структур в южном направлении отмечаются элементы контрастной зональности минералогических ореолов, выражающиеся в появлении, наряду с амтистовидным кварцем, ореолов барита с опалом и халцедоном, количественная роль которых резко возрастает на крайнем юге (участок Золотистый). Появление ореолов баритовой минерализации, постоянное присутствие опала и халцедона, являющихся типоморфными признаками для золотого типа оруднения, — благоприятный признак обнаружения золота на южном фланге Береговского месторождения.

Как указывалось выше, собственно золотой тип оруднения существенно развит на Мужиевском месторождении, локализуясь в ореоле рассеянной кварц-баритовой минерализации (рис. 2.9) [37]. При минералогическом картировании выяснилось, что данный ореол прослеживается и за пределами промышленного оруднения, протягиваясь в южном и юго-западном направлениях со значительным расширением и погружаясь на глубину до 200 м. В вертикальной плоскости наблюдается зональный ряд минералогических ореолов (рис. 2.9). Это выражается в появлении на горизонтах +50–0 и 0–50 м ореолов амтистовидного кварца с вкрапленностью сфалерита. Появление на южном фланге зонального ряда разновозрастных минералогических ореолов позволяет предположить наличие здесь рудоподводящей структуры. Последняя по простиранию трассируется ореолами кварц-баритового состава, вмещает штокерковые золоторудные тела, приближение к которым фиксируется по резкому возрастанию интенсивности баритизации и окварцевания (рис. 2.9). Наличие на южном фланге Мужиевского месторождения рудоносной структуры отмечается и в геохимическом поле первичными ореолами Au, Ag, Pb, Cu (рис. 2.10). Благодаря проведенному минералогическому картированию на южном фланге Мужиевского месторождения расширили фронт поисковых работ по обнаружению собственно золотого оруднения [37].

Практическое применение минералогических ореолов золота не исчерпывается вышеизложенным. Различные параметры картируемых ореолов золота были использованы автором [37] при разработке комплекса критериев приближения к скрытым рудным объектам по латерали и вертикали, а также при оценке масштаба ожидаемого оруднения золота.. Обобщение имеющихся материалов и углубленное изучение минералогических, околорудных метасоматических и геохимических ореолов позволило составить для золото-полиметаллического оруднения Береговского рудного поля поисковую минералого-геохимическую модель. Последняя была использована [37] при оценке новых площадей, перспективных в отношении выявления промышленных рудных тел золота (рис. 2.10).

На этом же рисунке показаны границы и индексы металлогенических площадей и провинций и структурно-металлогенических зон. Структурно-металлические зоны и их номера, обозначены римскими цифрами, а месторождения золота – арабскими: Мужиевское – 1; Береговское – 2; Сауляк – 3; Майское – 4; Клиницы – 5; Юрьевское – 6; Сергеевское – 7; Балка Золотая – 8; Балка Широкая – 9; Сурожское – 10; Бобриковское – 11.

Следует отметить, что в пределах Береговского рудного поля обнаружено три месторождения: золота: Мужиевское, Береговское и Куклянское.

Береговское рудное поле (см. позиц. 5 в табл. 2.2 и на рис. 2.8) примыкает с запада к Куклянской возвышенности, а Береговское золото-полиметаллическое месторождение локализовано в древнем котле (палеокальдере), образовавшемся вследствие обрушения вершины и стенок вулкана. Основу палеокальдеры составляют лопаритовые туфы, туффиты с прослойками арголлитов, прерываемых магматическими породами в расселинах и трещинах, которые в свою очередь пересекаются жильными зонами, в узлах которых сформировались в результате гидротермального переноса минералов штокверковые рудные тела. В рудных телах Береговского месторождения отмечаются следующие основные минералы: пирит, сфалерит, галенит, халькоперит, золото, серебро, арсенопирит, пирротин, сульфосоли серебра и

свинца [36–51]. Золото в основном мелкокристаллическое вплоть до 20–50 мкм, которое образует тонкодисперсные выделения в пирит-шаленит–сфалеритсодержащих сульфидах и жильном кварце. На нижних горизонтах Береговского месторождения широко распространен золото–кварц–гематитовый тип оруднения. В этом случае главными рудными минералами являются гематит, пирит и золото, с сопутствующим серебром. Кварц и карбонат выполняют функции жильных минералов. Золото приурочено к зонам интенсивной трещиноватости, имеет неправильную кристаллическую структуру и заполняет промежутки между пластинками гематита и межзерновые пространства между гематитом и кварцем [44].

Мужиевское и Береговское месторождения разграничены в восточной прибортовой части Береговской вулканокальдеры, состоящей из липаритовых туфов, слоев аргиллитов, интрузий риолитов, пересекаемых жильными зонами, в узлах пересечения которых образовались штокверковые золотоносные тела. Эти месторождения хотя и разделены зоной разлома, но геологически представляют единое целое [33]. На рис. 2.5 показаны открытые в Закарпатье [34] золотоносные месторождения: Загадочное, Северная зона, Квасовское, Малорокшенское, Белопотокское, Банское и др [35]. Следует отметить, что минерально-генетические типы золоторудных проявлений характерны не только для Закарпатья, но и для всего металлогенического региона Карпат и прилегающих к ним платформ. Известно, что в Румынии в районе Марамош, находящемся рядом с Мужиевским месторождением, добывают золото многие десятилетия. В румынской части Мармарошского массива выявлены промышленные медно-колчеданные и колчеданно-полиметаллические месторождения с зеленосланцевыми рудами и с достаточно высокими концентрациями сопутствующего золота (9–21 г/т Au) и серебра (30–65 г/т Ag) (Лешул-Урсулуй; Фундул-Молдлвей и др.). Максимальные содержания металлов в отдельных пробах медно-колчеданных полиметаллических руд составляют: меди – 32,0 %, свинца – 30,6 %, цинка – 34,4 %, золота – 5,8 г/т и серебра – 3893 г/т [36].

Рудное поле, расположенное во внутренней зоне Карпат вблизи сочленения с Паннонским массивом, включает Беганьское, Квасовское, Вышковское и Береговское рудные поля и месторождения [37].

На Береговском месторождении основная масса золото-полиметаллических руд локализована в туфовидных липаритах, являющихся субвулканическими образованиями. Золото-полиметаллическое оруднение концентрируется в мощных полях сольфатарных аргиллизитов, меняющихся на глубине площадными ореолами адуляризации, альбитизации и локальными телами кварц-полевошпатовых (адуляровых, адуляр-альбитовых и альбитовых) метасоматитов. Внешние зоны метасоматических ореолов характеризуются господством каолининовых и гидрослюдистых преобразований с тенденцией к снижению на глубине роли кремнистых пород [37–39]. Процессы адуляризации проявлены лишь на рудоносных участках, где они тесно связаны с золото-полиметаллическим оруднением, а адуляр является одним из основных минералов предрудных и синрудных парагенезисов.

В пределах Береговского рудного поля главная рудоконтролирующая роль принадлежит Береговскому разлому северо-западного простирания, а также серии вулканических куполов, развитых по периферии рудного поля, — Золотистый, Керек и др. (рис. 2.5).

Рудные тела («рудные зоны», по терминологии местных геологов) приурочены к серии разрывных нарушений северо-восточного (Береговский участок) и субширотного (Мужиевский участок) направленный и выделяются некоторыми исследователями в качестве самостоятельных месторождений. Морфологически рудные тела представлены жилами и жильными зонами и штокверками. Первый тип характерен для основной массы рудных тел Береговского месторождения, для средних и глубоких горизонтов Мужиевского месторождения. Второй тип свойствен только верхним горизонтам Мужиевского месторождения. Жилы и жильные зоны сложены кварц-колчеданно-полиметаллической минерализацией с самородным золотом при варьирующем соотношении нерудной и рудной составляющих. Штокверки обра-

зуют на верхних горизонтах месторождения изотермичные тела, в плане сходящиеся вниз на конус. Они сложены кварц-каолинит-диккитовой минерализацией с развитием тончайшей сети прожилков и вкрапленности кремневидного кварца с баритом, опалом, халцедоном и самородным золотом.

Рудные тела Береговского и Мужиевского месторождений трассируются прожилково-вкрапленными минералогическими ореолами, включающими весь набор минералов, характеризующих процесс рудообразования на изученных промышленных объектах. Детально вопросы минералогии, типоморфизма отдельных минералов, рудных столбов, куполов, и других форм, проявляющихся в рудных полях, в мантийных породах, происходящих в глубинных слоях под действием сил тяжести и сил, возникающих при вращении Земли, приводящих к образованию богатых месторождений полезных ископаемых – золота, серебра и платиноидов.. Важную роль при этом играют процессы массопереноса, и, как будет показано ниже, процессы межфазового обмена, окислительно-восстановительные процессы и др. Самое богатое в мире месторождение золота Витватерсранд в ЮАР, где золото добывают шахтным способом на глубинах от 3 до 4 км. В 2010-м году в ЮАР на глубине 4 км построена масштабная, оборудованная по последнему слову техники, глубинная шахта для добычи золота. ЮАР – страна очень богатая на золото, платиноиды и алмазы.

Месторождения и проявления золота в природе известны в 178 странах мира, а его мировые ресурсы оцениваются в наше время в 100-120 тыс. тонн. Основная часть этих ресурсов, достигающих 40-60 тыс. тонн, находится в разрабатывающихся уже более столетия месторождениях золотоносных конгломератов в Витватерсранд в ЮАР и других странах.

Золото профессионально добывают более 80 стран мира. На территории России, Китая, Бразилии, находится 20-25 тыс. тонн золота (8,5-9,6 % Au), в США 5-7 тыс. тонн (4-4,5 %), в Австралии, Канаде, Венесуэле, Индонезии, Казахстане, Киргизии, Узбекистане, Папуа-Новой Гвинее, Перу и Чили по 42-75 тыс. тонн (1,63-2,92 %), в России 23 тыс. т, а в Украине

более 15-20 тыс. т. В 2010 г промышленный спрос на золото в мире вырос до 2373 тонн, что обусловлено увеличением спроса на золото со стороны Китая, Индии, Турции и других стран.

Благородные металлы – золото, серебро, платина и платиноиды (рутений, родий, палладий, осмий, иридий) обладают уникальными свойствами: высокой коррозионной стойкостью, тепло- и электропроводностью (золото, серебро, иридий), отражающей способностью (золото, серебро, родий) и жаростойкостью (иридий, родий). Практически нельзя представить теоретическую электрохимию как науку без стандартных электродных потенциалов, измеряемых с помощью платино-водородного и хлор-серебряного электродов сравнения, а прикладную электрохимию – без электрокатализаторов (платина, палладий, родий, рутений и др.), на основе которых созданы «топливные элементы» и различные технологические каталитические процессы органической химии [3, 4]. Золото, серебро, иридий, родий нашли широкое применение в космическом приборостроении, в системах управления космическими кораблями, обеспечивающих им большую надежность. В целом, золото, серебро и платиноиды находят широкое применение в самых различных областях науки и техники. Значительное количество благородных металлов используется в ювелирной промышленности для изготовления золотых и серебряных монет, создания золотых запасов в банковском деле. Благодаря использованию этих металлов в технике активно развиваются такие области новой техники как опто- и микроэлектроника, наноэлектроника, электронная промышленность. Благородные металлы широко применяются при изготовлении специальных сплавов, полупроводниковых диодов, транзисторов, интегральных микросхем и вспомогательных устройств – переключателей, низкоомных разъемов, наноматериалов, клемм для высокочастотной техники. Широко используются золото и серебро, и другие благородные металлы также в таких отраслях как кинематография, фотография, рентгенография, металлография, микрофотография, оборонная промышленность, ракетостроение, лазерная техника, в приборостроении повышенной точности, медицина, химические источ-

ники тока, топливные элементы для электромобилей и космической техники, для плакирования труб и реакторов в химической промышленности, окрашивания стекол. Многие промышленные катализаторы для синтеза и переработки органических соединений и органического сырья, а также для дожигания выхлопных газов в автомобильных двигателях изготавливаются из благородных металлов. Активно продолжаются научные исследования, связанные с получением и применением благородных металлов в крупных масштабах [1–3]. Активно используются серебро, платина и палладий в химических источниках тока, платина, палладий, родий – в топливных элементах для электромобилей и космической техники. Фирма Westinghouse Electric Corp. (США) планирует до 2014 г. расходовать на производство топливных элементов с платиновыми катализаторами и фосфорнокислыми электролитами 50 т платины. Фирма Prototech (США) планирует заменить свинцовые аноды, используемые при электроэкстракции цинка в электрометаллургии на водородно-диффузионные аноды, также использующие платину. Только на переоборудование всех действующих электролизных заводов США потребуется около 4 т платины [1, 2]. В последние двадцать пять лет в промышленно развитых странах сформировалось новое научно-техническое направление под названием «Нанопфизика, нанохимия, наночастицы, наноматериалы, наноустройства, нанотехнологии» [4–14]. Мир новых технологий осваивает наноразмерные устройства. Взамен опто- и микроэлектронных устройств, а также сверхвысокочастотных устройств [2], разрабатываются на основе нанохимии и нанопфизики наноэлектронные устройства и новые принципы нанотехнологий [6–11]. Создаются новые технологии получения и хранения наноразмерных частиц и материалов для нанотехнологий [12–14]. Если учесть, что микроэлектроника создавалась в течение десятилетий на материальной базе высококачественных материалов с полувековой историей практически всех элементов периодической системы элементов Д.И. Менделеева, то станет понятно, что реализации нанотехнологий в практическом аспекте потребует намного большего времени, усилий и затрат. Установлено,

что макроразмерное золото не обладает каталитическими свойствами. Наноразмерные же частицы золота могут быть эффективными катализаторами многих реакций в различных нанотехнологиях синтеза неорганических и органических систем [9]. В целом в XX веке электроника прошла путь развития от радиоламп новой макроэлектроники – обычных электронных схем до микроэлектроники – приборов и устройств в миниатюрном исполнении. Конец XIX и начало XXI века ознаменовались развитием нанoeлектроники, характеризующейся наноразмерами интегральных схем. Ключевую роль в развитии каждого этапа микроэлектроники сыграла непрерывно развивающаяся материальная база, практически без задержек удовлетворяющая требованиям науки и практики. Причем, создание материальной базы наноразмерных частиц также является сложной задачей.

В настоящее время лидирующие позиции в мировом потреблении серебра занимает ювелирная промышленность, приборостроение, электроника и нанотехнологии. Расход серебра на производство ювелирных изделий вырос с 3968 т в 1968 г., до 8628 т в 2007 г. Важнейшую роль для прогресса в электронной промышленности и новой технике наряду с редкими металлами играли и играют высокочистые благородные металлы [1, 2]. Высокочистое серебро и золото используют в качестве тонких проволочных (20-40 мкм) или пленочных проводников, токопроводящих дорожек в интегральных микросхемах, для монтажа транзисторов и интегральных схем, для контакторов в ответственных штепсельных разъемах. Высокочистое серебро широко применяется в опто- и микроэлектронике, приборостроении, в метрологии. В настоящее время с использованием этих металлов разрабатываются технологии синтеза наноразмерных частиц золота, серебра, платины, палладия и др. [7-13].

Некоторые из благородных металлов и их соединений проявляют высокие значения термо-ЭДС (платина, иридий, родий), биологическую совместимость (золото, серебро), биофильность (золото), противораковые свойства (платина в форме цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂]) [15-16].

Основные физико-химические свойства благородных металлов приведены в таблице 1.1 [12, 17, 18]. Из таблицы видно, что в каждой из триад Cu–Ag–Au, Ru–Rh–Pd и Os–Ir–Pt максимальные температуры плавления и кипения, теплоты плавления и сублимации наблюдаются у первого элемента триады, а минимальные – у последнего. Характер этих зависимостей соответствует аналогичной для энергии межатомной связи. Между тем электрическое сопротивление имеет минимальное значение для второго элемента триады.

Физические свойства золота, серебра и платиноидов зависят даже от малых количеств различных примесей, в том числе и платиновых металлов. Твердость, предел прочности на растяжение и другие механические свойства исследуемых образцов платиновых металлов зависят от условий их обработки [17, 18].

Золото и серебро начали использовать в деятельности человека еще в древние времена (более 6 тысяч лет до н.э.). В древнем Вавилоне они были известны наряду с другими пятью металлами: медью, железом, оловом, свинцом и ртутью. История золота, называемого «вечным металлом», и серебра со времен глубокой древности и до наших дней полна примеров захватнических войн, золотых «лихорадок», убийств и грабежей, осуществляемых армиями правителей, авантюристами и грабителями. Полна драматизма история открытия и освоения Америки, Аляски и Австралии, в которой золото служило причиной невероятных тягот и лишений, а зачастую трагедий коренных народов. По данным разных авторов во время золотой лихорадки в Калифорнии в результате насилия и болезней погибло от 50 до 90 % коренного населения [9].

За всю историю человечества было добыто примерно 160 тыс. т золота, в том числе 140 тыс. т после 1850 года. Из них в Южной Африке, занимающей первое место в мире по извлечению золота, за тот же период было добыто около 47 тыс. т золота [20, 21]. Только при разработке месторождения Витватерсранд в ЮАР добыто с 1986 г. 36600 т золота [22]. В Канаде из месторождения Паркюпайне добыто золота 1660 т, в Калгурли (Австралия) – 1170 т, Хомстейке (США) 1000 т и др. Добыча золота, как и про-

изводство ювелирных изделий из золота и других благородных металлов является высокорентабельным производством и поэтому все золотодобывающие страны постоянно наращивают объемы их выпуска. Так, в США производство золота с 1988 по 1993 г. выросло с 118 до 336 т/г., в Австралии – с 27 т в 1982 г. до 247 т, с 1993 г по 2000 г добыча выросла до 341 т золота в год, в Канаде – с 100 т в 1970 г до 151 т в 1993 г, в Китае с 110 т в 1991 г до 380 т в 2012 г, в Узбекистане – с 40 т в 1990 г до 70 т в 1996 г, в Казахстане – с 10,2 т/г до 31,2 т/г в 1995 г и планировалось увеличить его производство к 2010 г на 300–350 % [23–25]. В 1997 г золотодобывающими предприятиями Республики Киргизстан было выпущено 17 т золота.

В классических технологических схемах извлечения золота из рудного сырья, как правило, используют цианидные растворы в сочетании с сорбционным извлечением золота из продуктивных цианидно-щелочных растворов на ионообменных смолах с последующей десорбцией золота на стадии его концентрирования. Однако сопутствующие золоту примеси тяжелых цветных металлов и железа затрудняют селективное сорбционное извлечение золота из растворов с высокой эффективностью.

Низкая эффективность известных ионообменных смол (Россион-12, Россион-115Ан-1, Россион-115 Ан-2, Amberlit WBA и др.) не позволила реализовать преимущества анионно-сорбционных процессов в золотодобыче в полной мере, например, при извлечении золота из пульп, т.е. без разделения твердой и жидкой фаз или в присутствии сопутствующих тяжелых цветных металлов и др.

Поэтому можно ожидать мощного прорыва в золотодобыче Казахстана при использовании новых анионитов, обладающих целевыми свойствами для гидрометаллургии. Аниониты, разработанные казахскими химиками-органиками, описаны в диссертационной работе О.В. Антоновой «Ионообменное извлечение сопутствующих металлов из серебро- и золотосодержащих цианидных растворов и смол». Данная работа актуальна и своевременна, особенно для Казахстана и России, владеющими богатыми месторождениями рудного золота, серебра и полиметалличе-

ских руд с сопутствующим золотом, серебром и платиновыми металлами [26-28]. О.В. Антоновой детально исследованы физико-химические свойства новых анионитов (Ионал–Al, Ионал–Ala и др.) и их комплексообразующие свойства по отношению к ионам тяжелых цветных металлов (Zn, Co, Ni, Cu) и железа, образующих цианидные комплексы различной стойкости, но остающихся инертными к цианидным комплексам золота $[Au(CN)_2]$ в продуктивных растворах.

Значительный теоретический и практический интерес представляют полученные в работах данные о строении и составе цианидных комплексов золота, серебра, тяжелых цветных металлов и железа, а также результаты исследования закономерностей кинетики их сорбции и десорбции на новых анионитах Ионал–Al. Ионал–Ala и др., которые проявляют слабые сорбционные свойства к цианидам золота(I). На основе полученных результатов исследований О.В. Антоновой разработана технология сорбционной очистки производственных цианидно-щелочных растворов от ионов меди, кобальта, никеля и железа, не затрагивающая цианидов золота (I) в продуктивных растворах. Разработанная технология весьма перспективна и со временем найдет широкое применение в золотодобывающей промышленности многих стран [26–28].

Российская Федерация, имеет развитую инфраструктуру добычи и переработки золота и благородных металлов, которая складывалась в течение 250 лет. Производство золота России переживает тяжелые дни. Россия в 1990 г добывала 154,9 т, а с учетом сопутствующего золота на предприятиях, цветной металлургии и др. добыча золота составляла 168 т золота в год. В 1996 г добыча золота уменьшилась до 113,6 т (–41,3 т), а производство – до 123,3 т (–44,8 т) [27]. Согласно [28] в Российской Федерации за 1995 г произведено 165 т золота. По данным [27] спад добычи золота в России начался в 1995 г. История золотодобычи в России и роли золота в стабилизации валюты России с древних времен до наших дней приведена в работах [28-30]. Злоключения национальных валют стран СНГ, начавшиеся в ряде государств СНГ с 1993 г., обусловлены отсутствием управляющего рычага

национальной валюты — достаточного государственного золотого запаса соответствующих стран (за исключением России, Узбекистана и Казахстана) и наличием лишь крохотного золотого обеспечения национальных валют, которое в первую очередь необходимо на начальных этапах развития государственности.

О нахождении самородного золота в железных рудах в научной литературе сведений очень мало. Автор [46] отмечал наличие золота на некоторых железорудных рудниках Урала (Покровское Высокогорное месторождение) и Кавказа (Дашкесанское месторождение). Авторами работы [47] обнаружено золото в магнетитовых рудах Усть-Карского района в Восточном Забайкалье [48], а также углематитовых рудах Кривого Рога [49].

В железистых кварцитах Приазовского массива наличие самородного золота не было известно. Проведенными ИГФА АН УССР исследованиями было обнаружено тонкодисперсное золото в железистых породах Западного Центрального и Южно-Восточного Приазовья (рис. 2.10) выявлено дисперсное золото, состоящее из золотин округлой, пластинчатой и реже в виде кристаллов октаэдрической и кубической формы, обусловленное явлением перекристаллизации золота [50]. Выявленное дисперсное золото в железистых кварцитах Приазовья имеет для Украины огромный экономический интерес.

Восточно-Юрьевское месторождение расположено в северо-восточной части Компанеевского рудного поля, которое относится к Кировоградской тектоно-метасоматической и металлогенической зоне. Кроме золота в указанном рудном поле представляют промышленный интерес урановорудные натриево-карбонатные метасоматиты [51]. При этом золотое и урановое оруднения пространственно разобщены Кировоградским разломом: накопление золота имело место главным образом в восточном блоке; урана — в западном. В статье приведена характеристика только золотого оруднения, относимого к Восточно-Юрьевскому месторождению.

Месторождение приурочено к восточному экзоконтакту Новоукраинско-Кировоградского гранитоидного массива с ниже-протерозойскими гнейсами чечелевской свиты ингуло-

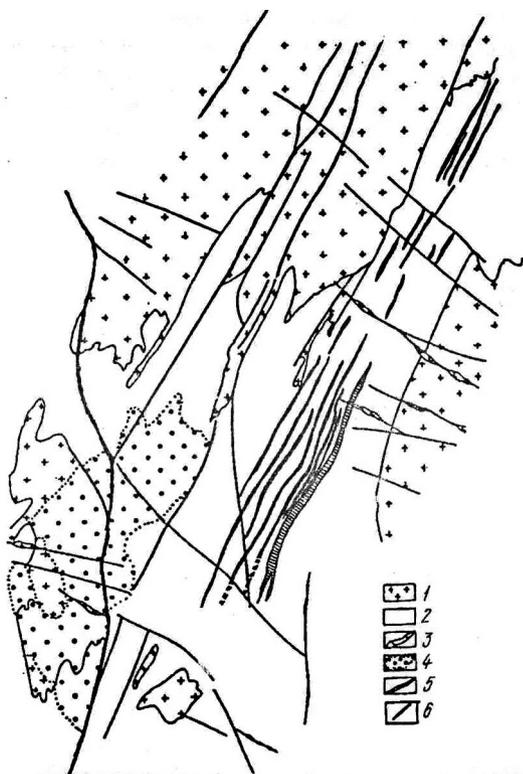


Рис. 2.11. Геолого-структурная схема Компанеевского рудного поля

(по данным ГПП «Кировгеологии»):

- 1 – гранитоиды кировоградского комплекса;
- 2 – гнейсы чечелевской свиты;
- 3 – дайки диабазовых порфириров;
- 4 – ураноносные альбититы;
- 5 – зоны золото-кварцевой минерализации Восточно-Юрьевского месторождения;
- 6 – тектонические нарушения.

ингулецкой серии (рис. 2.11). Простираение гнейсов север-северо-восточное; они слагают западное крыло Приингулецкой синклинали и смяты в изоклиналиные, реже брахиформные складки преимущественно субмери-дионального простираения. Оруднение, по существу, ограничено пределами крупного останца гнейсов, который в виде узкой полосы длиной около 3, шириной от 1 до 2,5 км простирается в северо-восточном направлении. Падение гнейсов на восток под углом 50-70 °С. С трех сторон останец зажат гранитоидными массивами: с севера и запада – Кировоградским; с востока – Сасовским; с юго-востока – Владимировским.

Все гранитоидные массивы относятся к кировоградскому комплексу. Строение массивов неясно выраженное зональное: в центре их развиты порфировидные микроклиновые (калиевые) граниты, существенно биотитовые и биотит-амфиболовые; по периферии – преимущественно среднезернистые плагиограниты и гранодиориты, иногда гнейсовидные, биотитовые, амфиболитовые, пироксенбиотитовые. Широко развиты аплитпегматоидные граниты жильной фации. Структура месторождения определяется субмеридиональным Кировоградским разломом (в основном, всياчим его боком) и оперирующей его северо-восточной Марьевской тектонической зоной. Обе структуры морфологически выражены линейными участками милонитизации и катаклаза. В пределах последних породы испытали сингранитизационное и диафторическое преобразование с развитием парагенезисов с микроклином, альбитом, эпидот-клиноцоизитом, хлоритом, кальцитом, серицитом. Блочное строение месторождению придают более поздние северо-восточные нарушения, трассируемые по дайкам диабазов [51].

Причем, в рудовмещающей толще преобладают существенно биотитовые гнейсы (до 80 %), достаточно широко развиты биотит-плагиоклазовые (~10), реже – графит-биотитовые (~5), значительно реже кордиерит-биотитовые (1–2) и пироксен-амфиболовые (1–2 %). В гнейсах часто наблюдается обилие аплит-пегматоидной лейкосомы. Минеральный состав гнейсовой толщи довольно однообразен: биотит, плагиоклаз, кварц, графит, гранат, амфиболы, пироксены, иногда калийшпат. Количественные соотношения породообразующих минералов колеблются в широких пределах, особенно в толще существенно биотитовых гнейсов, что позволяет выделить несколько разновидностей.

В толще существенно биотитовых гнейсов наиболее широко распространены биотит-плагиоклазовые, содержащие до 50 % плагиоклаза, с разным соотношением кварца и биотита. Плагиоклаз-биотитовые калийшпатосодержащие гнейсы выделяются локально в зонах гранитизации. Содержание калийшпата в них, в основном микроклина, колеблется от 1-3 до 20-30 %,

а биотита, кварца и плагиоклаза варьируется в разных соотношениях. Собственно биотитовые гнейсы отмечаются в этой толще постоянно в виде маломощных прослоек и линз. Содержание биотита в них превышает 30 %, соотношение кварца и плагиоклаза разное; строение мелкозернистое; текстура тонкосланцеватая. Графит-биотитовые гнейсы в виде редких прослоек и линз мощностью от нескольких сантиметров до 40 м и более чаще всего отмечаются в центральной части месторождения. Кроме биотита, кварца, плагиоклаза, графита иногда с примесью калийшпата в них содержатся гнезда, скопления и вкрапленность сульфидов (в основном, пирротина), которые описаны ниже как скарноиды.

Аплит-пегматоидные граниты в разрезе рудовмещающей толщи занимают около 10 %. Мощность их колеблется от нескольких сантиметров до 20 м и более. Минеральный состав гранитов: плагиоклаз, микро-клин-пертит и кварц; в отдельных разностях есть незначительная примесь биотита и мусковита. Встречаются граниты, содержащие гранат, кордиерит и графит.

В целом рудовмещающая гнейсовая толща весьма монотонна с ритмичным переслаиванием нормально- и высокоглиноземистых пород, которое нарушается маломощными прослоями, обогащенными соединениями кальция, а также послойными и секущими телами пегматоидных грантов и связанных с ними зон приконтактовых изменений. Эта толща метаморфизована в условиях высокой амфиболитовой фации и частично гранитизирована. На ее строение и состав оказали влияние различные деформации, которые способствовали ее неоднократному метасоматическому преобразованию по мере их развития.

В данном случае золотое оруднение приурочено к лингейным зонам окварцевания [51]. Мощность золоторудных тел, выделяемых по данным опробования, изменяется от десятков сантиметров до нескольких десятков метров, а протяженность — от первых сотен метров до 1–2 км. Предварительно можно выделить три морфологических типа золоторудных тел: прожилково-вкрапленные зоны, жилы и лентоподобные залежи [51]. Они размещаются кулисообразно, подчеркивая общую структуру

месторождения. В локализации рудных тел нет четкого литологического контроля, хотя в большинстве случаев они пространственно сопряжены с горизонтами графит-биотитовых гнейсов и приконтактовыми зонами пегматоидных гранитов (рис. 2.12). Содержание золота в рудах неравномерное – от десятых долей до 34,5 г/т в отдельных образцах до 77,1-153,8 г/т. Содержание золота во вмещающих породах низкое – от тысячных до сотых долей грамма на тонну (данные ГПП «Кировгеология»).

Золотое оруднение Восточно-Юрьевского месторождения относится к золото-кварцевому малосульфидному типу. Важнейшая характерная особенность его – постоянное и очень широкое развитие в рудных частях разрезов гидротермально–метасоматического кварца, количество которого заметно возрастает с увеличением дислоцированности пород (рис. 2.12). Кварц, с одной стороны, служит основой и чаще всего матрицей золоторудной минерализации, а с другой – распространен значительно шире, чем самооруднение, т.е. окварцевание на месторождении можно рассматривать как обязательный, но недостаточный признак рудных зон. Однако золотоносность Восточно-Юрьевского оруденения зависит от насыщенности гнейсового разреза кварцевыми и кварц-полевошпатовыми прожилками. Наиболее перспективны такие участки, в которых насчитывается до 10 и более прожилков на 1 м керна [51].

Морфология и размеры агрегатов кварца в гнейсах и пегматоидных гранитах месторождения весьма разнообразны: от микроскопических гнезд и участков тонкого прожилкования до зон окварцевания, жильных зон и отдельных жил мощностью до первых сантиметров (реже 2-10 см). По составу среди жил и прожилков преобладают кварцевые и кварц-полевошпатовые. Полевые шпаты в последних представлены микроклином и олигоклазом, которые в крупных обособлениях тяготеют к зальбандовым частям, иногда они похожи на реликты в кварцевой массе. Как правило, в этих жилах (в призальбандовых частях) отмечается ничтожное количество карбонатов и сульфидов, реже – кварц-карбонатные (кальцит) прожилки иногда с пиритом. Весьма редки кварцевые жилки и прожилки с апатитом,

турмалином, флюоритом и эпидотом. Формирование зон окварцевания, кварцевых жил и прожилков, как и активизация тектонических подвижек, связаны со сложным многоактным процессом. И.В. Попивняк с соавтрами [52] справедливо полагают, что отложение кварца — основы практически всех минеральных парагенезисов, происходило в течение допродуктивного, продуктивного и послепродуктивного этапов минералообразования. Поэтому авторы [52] полагают, что процесс формирования зон наиболее интенсивного окварцевания был по меньшей мере двухактным.

Вначале образовались золотосодержащие кварцевые и кварц-полевошпатные жилы и прожилки практически без окислительного изменения боковых пород (флюидизитов). Морфология образования таких золотосодержащих жил очень сложная [52].

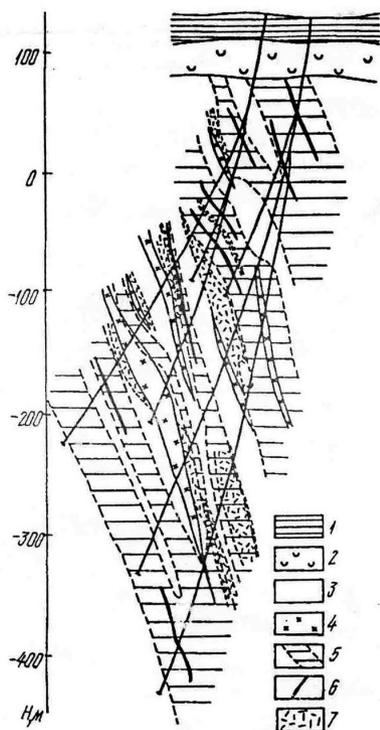


Рис. 2.12. Схематический геологический разрез Восточно-Юрьевского месторождения: 1 — рыхлые отложения; 2 — кора выветривания; 3 — биотитовые и амфиболпироксеновые гнейсы; 4 — аплит-пегматоидные граниты; 5 — зоны окварцевания; 6 — зоны золоторудной минерализации; 7 — графит-биотитовые гнейсы.

2.3. Карпатско–Добружинско–Крымский рудный регион

В основе феномена Внутрикрупатского золотоносного региона лежит циклическая последовательность извержения вулканов с последующими тектоно–вулканогенными деформациями, приведшая к образованию разнообразных структурно–морфологических золото и серебросодержащих рудопроявлений. В богатом золотом в Среднем Приднепровье такие верхнеархейские зеленокаменные структуры как Сурская, Чертомлыкская, Верховцевская, Белозерская, всегда сопряжены с гранито–гнейсовыми куполами и имеют существенное сходство с золотоносными зеленокаменными структурами.

Исходя из геологической структуры УКЩ, авторы работы [65] делают следующие выводы. Огромные площади гранит–зеленокаменных поясов I и II генераций имеют сходство с золотоносными структурами многих регионов мира, на которых располагаются и отрабатываются крупнейшие месторождения золота, серебра и платиноидов. К ним относятся: Поркьюпайн, Керкленд–Лейк, Коломек, Вайт Сенел, Симилко и Хоумстейк на Канадском щите, Baltic, Blak Pine, Livengood, Lone Tree, Mesquite, Picacho, Rawhide–Denton, Round Mountain, Sleeper, Twin Creeks, Yuba – на щитах США, Kalgoorlie Tailings, Kanowna Belle, Bluebird, Bronzewing, Copperhead, Granny Smith, Hedges, Mount Charlotte, Ora Banda, Rusler’s Roost, St Ives Pit и др. – на гранит–зеленокаменном щите Австралии, Bharat, Indian Copper Complex, Collar – в Индии [65]. Поэтому перспективы открытия новых богатых золотом и серебром месторождений на УКЩ несомненны.

Промышленные содержания золота в Майском месторождении в Побужье составляют от 3,5 до 300 г/т. Если усреднить содержание золота от 5,0 до 100 г/т и отнести к площади золотоносного района (10×1,5) км при мощности пласта в 1–15 м, плотности породы 3 т/м², то запасы золота можно оценить в 2250–4500 т. Эти данные по запасам золота следует считать условными, но свидетельствующими о высокой перспективности Майского месторождения золота на УКЩ. Перспективность многократно возрастает, если рассматривать рудопроявления

золота и серебра не только в приповерхностном рудоносном слое, но и на глубинах 2,5–3 км. В богатых золотом и серебром рудах Майского месторождения, преобладают крупные золотины, содержащие от 98,2 до 99,0 % Au с примесью серебра до 1,7 %. Мелкое золото, отличающееся также высокой пробой (Au–97,7, Ag–2,2, Cu–0,1 %), ассоциировано с теллуридами – кавалеритом, теллуrowисмутитом и самородным теллуrom, содержащим примесь сурьмы. На Савранском рудном поле кроме Майского месторождения обследованы также Савранское, Чемирпольское и Полянецкое месторождения. По данным авторов работы [33] в Савранском и Капитановском рудных полях с базит-ультрабазитовыми породами в золотоносных корах выветривания обнаружены промышленные содержания золота, равные 0,3–9 г/т. Золоту сопутствует преобладающее серебросодержащее оруднение (см. табл. 2.3). В сульфидных и арсенопиритных рудах содержание золота достигает 7,5–10 г/т. Следует отметить, что в Побужском регионе Кировоградской обл., включающем Капитановское месторождение, расположенное на юго-западном склоне УКЩ и имеющее сопутствующие никель–кобальтово–сульфидные руды с промышленными количествами серебра и платиноидов (платина 0,134–0,3 г/т, палладий 0,04–0,18 г/т, осмий, рутений и др.) и золота высоких концентраций – от 3,8 до 100 г/т [27, 61–64, 67]. Липовеньковское, Заводской участок, Побугское. Демовьярское и др. месторождения имеют золото-сульфидно-кварцевую, золото-кварцевую минерализацию с сопутствующим серебром (0,5–9,3 г/т), а также золотоносные серебро-содержащие объекты кор выветривания. Золоторудная минеральная ассоциация Побужья, включающая минералы сульфидных руд – халькоперит, сфалерит, пирротин, пирит, теллуриды золота – кавалерит – $AuTe_2$, монтбрайит – Au_2Te_3 , а также золотосодержащие минералы цветных металлов: мальдонит – $Au_2Bi(Cu, Pt, Ag)_2Se$, теллуrowисмутит, самородный теллур и др., содержат и элементное золото. Интересно, что о вероятности наличия в Побужском месторождении сульфидных никель-кобальтовых руд, а также зоны с более высокой концентрацией золота, серебра и платиноидов указывали авторы работы [61]

более 20 лет назад. Интересно также, что Квасовская кальдера состоит из кварц-сульфидных, кварц-золото-сульфидных жильных и прожилковых зон. Основными жильными минералами этих зон являются кварц, барит, карбонаты, каолин, гидрослюда, а рудными минералами – сфалерит, галенит, пирит, халькоперит, марказит, гематит и др.

Вышковское рудное поле (см. рудное поле 4 в табл. 2.2), расположенное в северной подзоне Припаннонского глубинного разлома, занимает площадь 20×5 км. В Вышковском поле выявлено 9 месторождений золота и серебра с сопутствующими полиметаллами: Штольное, Загадочное, Грендеш, Малоракошское, Новое, Баня, Шуте, Баня Вевдь, Чирсе. Оруднение этих месторождений связано с внедрением кварцевых диорит-порфировых магматических пород [33].

В **Карпатской провинции II** известны три рудопроявления золота – Верховинское, Зеленый участок и Нижние ворота. Однако эти рудопроявления на содержание золота, серебра и полиметаллов в геологическом плане исследованы недостаточно, хотя потенциально весьма перспективны.

В **Мармарошской металлогенической провинции III** находится золоторудный Раховский район, который расположен в северо-западной части Мармарошского кристаллического массива, который представляет часть Внутренних Карпат (см. табл. 2.2 и рис. 2.5). Рудное строение Раховского района сложно, характеризуется большим разнообразием пород, образование которых сопровождалось различными эндогенными процессами [33]. В структурно-тектоническом плане в составе Раховского рудного тела выделяют Промежуточное положение между ними занимают Розовский и Деловецкий покровы [33]. В Раховском районе выявлено 17 месторождений и рудопроявлений, богатых золотом, серебром и полиметаллами (Полянское Ag, Раховские, Гавришук Ag, Менчульское, Большое Банское, Банское, Темпа, Сауляк, Тукало, Ясенив, Полонское, Болопотокское, Розис, Берлебешское, Высокое, Тиса–Луг, Шопурка). Для месторождений, расположенных в северной части района характерен колчеданно-полиметаллический тип оруднения, а для южной – золо-

то-кварцевый и железо-марганцевый. На румынской стороне Мармарошского кристаллического массива рудные тела месторождений содержат медно-колчеданные и полиметаллические колчеданные руды с сопутствующим золотом, содержание которого достигает 4–5 г/т. С осадками берлебашской свиты на юге связаны рудопроявления золота, приведенные в табл. 2.3 и на рис. 2.5 (см. позиц. 30–37, 41 в табл. 2.3 и рис. 2.5), а также золото-серебро-полиметаллического оруднения (см. позиц. 38–40 там же). На севере этой свиты обнаружены медно-колчеданные и колчеданно-полиметаллические руды с сопутствующим серебром и золотом (см. поз. 30–37). Считают, что наибольшей потенциальной возможностью для добычи золота и серебра обладает месторождение Сауляк, расположенное в зоне надвига Делопотокской и Берлебашской свит [33].

В Закарпатской провинции I золото–полиметаллическое Мужиевское месторождение (см. позиц. 4 в табл. 2.2 и на рис. 2.13) относится к эндогенному типу самородного золота, является эпитермальным, с областями интенсивного окварцевания неправильной формы, которые называют штокверковыми рудными телами с золотой минерализацией. Для Мужиевского месторождения характерны золото–хальцедоново–кварцевые руды с умеренно сульфидной минерализацией (7,3–9,44 % серы). Штокверки имеют размеры 20×30 м в поперечнике и на глубину при вертикальном падении до 40–90 м. Над окварцованными штокверками расположены каолиновые «шапки». Каолин Мужиева относится к каолинам высокого качества и используется в керамическом производстве. Под штокверковыми рудами залегает ряд минерализованных жил, содержащих золото, серебро, свинец, цинк и редкие металлы: индий, галлий, таллий, германий и металлоиды (селен, теллур) [1]. В жильных рудных телах существует вертикальная зональность: верхние части содержат только золото (5,3–6,2 г/т) и серебро (19,9–30,8 г/т), т.е. являются собственно золото–серебросодержащими. Средние и нижние золото– и серебросодержащие рудные тела содержат сульфиды полиметаллов – свинца, цинка, висмута, кадмия с сопутствующими редкими металлами и металлоидами. Обнаружена также

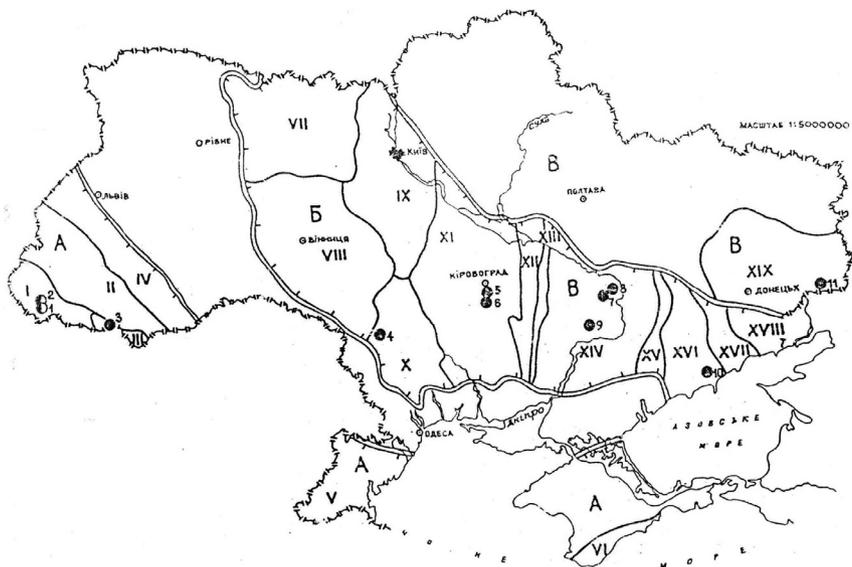


Рис. 2.13. Схема геолого-структурного районирования Украины. Пояснения в тексте Предобруджинского прогиба (И1), Карпат (К). Закарпатского прогиба (К1), Складчатый Карпат (К2) и Предкарпатского прогиба (К3). На схему нанесены мегазоны активации Северо-Украинская |, Горыньско-Пержанская || и Южно-Украинская |||. Приведено также 5 раннепротерозойских зон активации (2600–1900 млн.лет до н.э.):

Месторождения: о—золота; о—золото-полиметаллическое; Провинции и их индексы: А – Карпатско-Добружинско-Крымская; Б – Украинского щита; В – Днепропетровско-Донецкая.

Структурно-Метагенические зоны и их номера:

- I – Закарпатская; II – Карпатская; III – Мармарошская;
- IV – Предкарпатская; V – Добружинская; VI – Горно-Крымская;
- VII – Волынская; VIII Подольская; IX – Белоцерковская;
- X – Голованевская; XI – Кировоградская; XII – Западно-Ингулецкая;
- XIII – Криворожско-Кременчугская; XIV – Приднепровская;
- XV – Орехово-Павлоградская; XVI – Западно-Приазовская;
- XVII – Центрально-Приазовская; XVIII – Восточно-Приазовская;
- XIX – Донецкая. Месторождения и их номера: 1 – Мужиевское;
- 2 – Березовское; 3 – Сауляк; 4 – Майское; 5 – Клинцы; 6 – Юрьевское;
- 7 – Сергеевское; 8 – Балка Золотая; 9 – Балка Широкая;
- 10 – Сурожское; 11 – Бобриковское.

горизонтальная зональность: восточные зоны жил более богатые золотом, тогда как западные содержат свинцово—цинковую руду с сопутствующими редкими металлами.

Куклянское месторождение (см. позиц. 6 в табл. 2.2 и на рис. 2.5 и 2.10), расположенное в северо—восточной части Береговского рудного поля, располагается на Куклянской возвышенности. Главными рудными минералами являются пирит, галенит, сфалерит, халькоперит, золото, сульфосоли серебра и свинца, арсенопирит и пирротин. Оруднение приурочено к кварц—адуляровым метасоматическим рудным телам неправильной формы, расположенным вблизи зон трещиноватости и рудоносных разломов, пересечение которых заканчиваются золото—содержащими штокверками. Золото встречается от крупнокристаллического (0,07—3,7 мм) до мелкого (0,001—0,07 мм).

Беганьское полиметаллическое месторождение (см. позиц. 1 в табл. 2.3 и на рис. 2.5) с рудами золото—барит—галенит—сфалеритового типа расположено в западной части Береговского рудного региона. Ему также сопутствуют рудопроявления Беганьское I, Беганьское II (участок Дедовский). Месторождение Беганьское имеет жильную структуру с минералами из барита, кварца, карбонатов, каолина и халцедона. В верхней части Дедово—Беганьской возвышенности (в Майской рудной зоне) до глубины 120—130 м развито баритовое оруднение, в котором главными рудными минералами являются пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, марказит, а также золото, серебро, сульфосоли серебра и свинца, которые по данным работы [36], составляют 2—3%. С глубины 120—150 м баритовое оруднение сменяется барит—полиметаллическим с повышенной концентрацией меди, золота и серебра. Ниже приведенной глубины рудной зоны распространены полиметаллические золотосодержащие руды, в которых главными минералами выступают также сфалерит, галенит, халькопирит, пирит, гематит, самородное золото и серебро, сульфосоли серебра и меди, молибденит. С увеличением глубины в рудах возрастает содержание меди, цинка и уменьшается содержание свинца. С глубиной возрастает количество в рудных телах молибденита, арсенопирита и пирротина, что

может привести к увеличению содержания благородных металлов. В качестве вмещающих пород выступают липаритовые туфы нижнего сармата и осадочные породы тортона — сарматы. Рудные тела локализуются вблизи зон рудоносных разломов или в приконтактной зоне — с аргиллитами и глинами [30].

Квасовское месторождение (см. позиц. 7 в табл. 2.2 и на рис. 2.5), расположенное в Квасовском рудном поле, содержит три месторождения: Квасовское, Лопошское и Келчей. Основную роль в структуре этих месторождений играют вулканоструктуры — кальдеры Квасовская и Большой Калимен, представленные аргилитоподобными глинами, туфопесчанниками, туфитами, с участками гидротермальноизменных пород. В орудненных месторождениях находятся кварц—серицитовые, кварц—альбит—серицитовые, серицит—хлоритовые сланцы и хлорит—серицит—карбонат—кварцевые руды, чередующиеся с пластами карбонатных руд с прожилками, жилами кварцевого и анкерит—кварцевого составов. Содержание сульфидов металлов в рудах мало — не превышает 2–7 кг/т. Рудам сопутствуют самородное золото, а также серебро. В жильных кварцевых, анкерит—кварцевых и кварц—карбонатных породах содержание золота составляет 50–100 г/т, а в слоях безрудных сланцев только — 0,5–3,5 г/т.

В **Мармарошской провинции III** выявлена также Чивчинская рудоносная зона (см. табл. 2.2) с Москатынским рудоносным полем, которая обладает значительной потенциальной рудоносностью в отношении золота, серебра и полиметаллов. Месторождение Москатын (см. № 43) характеризуется россыпным золотом в руслах рек и их притоков. Золото концентрируется среди глыб кварцитов и валунов и их конгломератов. В Москатынском месторождении в Чивчинской рудоносной зоне выявлена золото—кварц—антраксолитовая рудная формация, в которой в интенсивно дробленных графитизированных песчаниках мощностью 1,2–30 м встречаются содержания золота от 0,4–12 г/т и более [33, 38].

В **Предкарпатской провинции IV** (см. табл. 2.2, рис. 2.14) выявлены россыпные рудоносные поля золота в осадочных

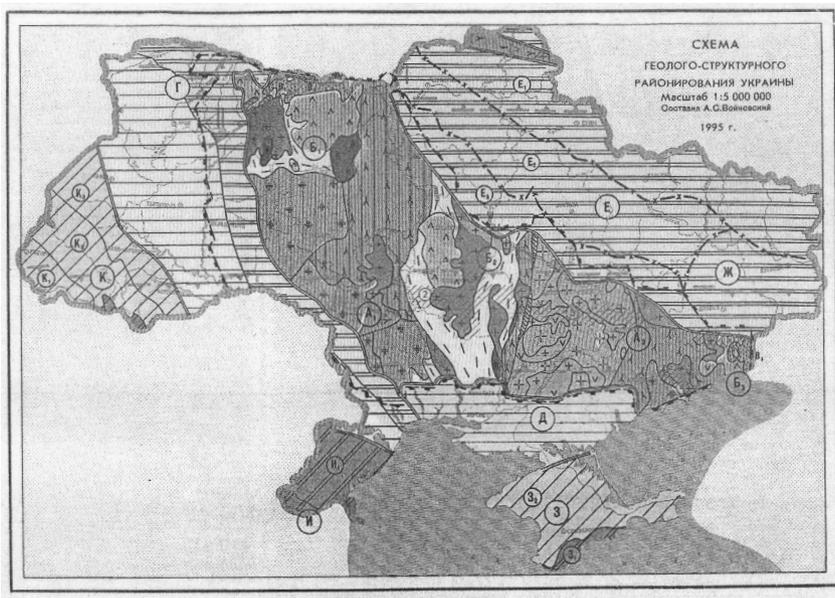


Рис. 2.14. Схема геолого-структурного районирования Украины. Пояснения в тексте Предбурджинского прогиба (И1), Карпат (К). Закарпатского прогиба (К1), Складчатых Карпат (К2) и Предкарпатского прогиба (К3). На схему нанесены мезазоны активации Северо-Украинская |, Горынско-Пержанская || и Южно-Украинская |||. Приведено также 5 раннепротерозойских зон активации (2600–1900 млн. лет до н.э.): Кировоградская-1, Мешорно-Добронадеевская 2, Девладовская 3, Сорокинская 4, Южно-Донбасская 5.

отложениях. В пределах зоны выявлено Яблоновское месторождение россыпного золота. Наиболее перспективными являются россыпи в долинах реки Лючки и ручья Медвежьего. Пласты россыпей залегают на глубинах от 0,6 до 6,6 м, мощностью 0,2–1,2 м с содержанием золота от 0,020 до 50 г/м³. Источником золота в россыпях служили, по мнению авторов работы [33], «слободские конгломераты».

По результатам геологических разведок запасы золото–полиметаллических руд Мужиево составляют 26,1–27,0 млн т. Содержание золота и серебра в рудах, а также их запасы в место-

рождениях составляют: Мужиевское – золота 5,3–6,2 г/т, серебра 19,9–30,8 г/т (с суммарным содержанием металлического золота 135,6 т, а серебра 963,4 т). На соседних месторождениях также обнаружены значительные запасы золота. На Береговском месторождении запасы золотоносной руды типа мужиевской оцениваются в 38,7 млн. т. Содержание золота 3,2–4,5 г/т, серебра 6,9–10,2 г/т (запас: 124–174 т Au; 267–395 т Ag). Месторождение Сауляк в Раховском районе содержит запасы золота 5,6 г/т (17,8 т Au). На Беганьском месторождении золоторудные запасы составляют примерно 60 млн. т, с содержанием золота 5–6 г/т, а серебра 12–16 г/т руды, что отвечает 300–360 т Au и 720–960 т Ag. Содержание золота в Квасовской кальдере составляет 7,4 г/т, а серебра – колеблется от 20 до 400 г/т, в среднем 80–120 г/т [33]. Широко проявляется рудная минерализация полиметаллов при содержании цинка – 4–10 %, свинца – 6–10 %. Руды Большой Кальдеры содержат золота 4–5 г/т, серебра 300–400 г/т, что отвечает запасам золота 270 т и примерно 4000–6000 т серебра.

Анализ минеральных типов месторождений и рудообразования золота, серебра, полиметаллов и металлоидов: сера, селен, теллур, мышьяк, свинец, цинк, кадмий, медь и др. в виде вулканического пояса, проходящего по территориям Украины, Румынии, Венгрии и Словакии. Пояс имеет дугообразную форму и простирается от Балатонского нагорья в Венгрии до Южных Карпат в Румынии. Общая протяженность пояса 1000 км при ширине от 80 до 200 км [36]. Внутрикрупатский вулканический пояс разделяется на три части: на западный (Венгеро–Словацкий) сегмент, на центральный (Закарпатский сегмент) и на восточный (Трансильванский) сегмент [36].

Западный (Венгеро–Словацкий) сегмент включает Придунайскую и Южно–Словацкую вулкано–тектонические впадины и Северо–Венгерскую, Среднесловацкую и Прешов–Токайскую вулканические зоны. Формирование Венгеро–Словацкого сегмента связано с активным тектоническим развитием Западно–Карпатского свода и примыкающего к нему с юго–востока Паннонского межсводового прогиба [36]. По дан-

ным автора работы [36] первые вспышки вулканизма произошли в верхнем эоцене (35–40 млн. лет до н.э.). Результаты геологических исследований позволяют считать, что Карпатский хребет возник до неогенового периода, а в неогене продолжал расти с образованием прогибов с обеих сторон хребта, в которые уходили воды моря. Рост Карпатского горного хребта сопровождался глубокими (180–200 км) и глубокофокусными очагами землетрясений, расположенных линейно вдоль Карпатской флишевой дуги (флеш – карбонатная геогенерация, отлагавшаяся в глубоководном прогибе, ограниченном с одной или двух сторон узкой линейно вытянутой островной грядой (кордильерами)).

Центральный (Закарпатский сегмент) располагается в северо–восточной части Паннонского межсводового прогиба и включает Восточно–Словацкую, Чоп–Мукачевскую, Солотвинскую и Мармарошскую впадины, а также Чоп–Берегово–Вышковскую и Вигорлат–Гутинскую вулканические зоны. Закарпатский сегмент вулканического пояса начал формироваться в ранний период неогена (ранний миоцен) в связи с образованием вулканотектонических впадин и периферии Паннонского срединного массива. В позднем миоцене сформировалась Чоп–Берегово–Вышковская вулканическая зона, а затем и Вигорлат–Гутинская гряда. Фундамент Закарпатского сегмента вулканического пояса представляет собой конгломерат из надвиговых блоков, расположенных под вулканическими зонами. Образовавшиеся в результате вулканической деятельности тектоно–вулканогенные впадины явились местами накопления как неогеновых отложений песчано–глинистых осадков, так и горизонтальных пластов минеральных солей, бурых углей и пиропластических пород.

В целом, в недрах 45–ти месторождений Карпат сосредоточено 15 % ресурсов золота и серебра Украины, что отвечает примерно 1500–3000 т золота, 8320–10000 т серебра.

Карпаты имеют древнюю историю золотодобычи. Первыми начали добычу золота в Карпатах в ранние 106–271 гг. нашей эры воинственные даки, древний народ фракийского происхождения, граждане Дакии, занимавшей территорию золотоносной

Трансильвании. В 107 г Дакия была завоевана римлянами и превращена в римскую провинцию. Римляне получили богатые золотоносные рудники на территории Дакии. После потери независимости Дакией золото добывали для Рима. К 5 веку даки ассимилировались со славянами. Всего в Карпатах было добыто 1045 т золота. Из них в период Римской империи – 245 т, в средние века – 200 т, и в новое время (до 1940 г.) – 600 т [8]. Добытое золото составляет малую толику от общего количества золота, спрятанного природой в недрах Карпат.

В **Добруджинской провинции V** выявлено несколько рудопроявлений золота. Провинция включает районы зеленосланцевых формаций рифея, сероцветной карбонатно–терригенной морской мелассой триаса и пестроцветных метаморфизированных отложений девона. Исходя из наличия зеленосланцевых формаций рифея наиболее вероятный тип золото–содержащих месторождений Добруджинской провинции V – сульфидное золото, возможно также проявление и золото–полиметаллических руд.

Горно-Крымская провинция VI занимает южную часть Крыма. Здесь выявлено три месторождения с ртутной и полиметаллической минерализацией с сопутствующим шлиховым золотом и эндогенными рудопроявлениями (см. табл. 2.3.). Рудопроявления золота связаны с плагиогранитами, Юрскими эффузивами и интрузивами габбро–диабазов. Золоторудная минерализация представляет собой высокопробное медистое золото, реже золотой сплав электрум, а также свободное золото, связанное в сульфидах с неравномерным распределением. Содержание золота в рудах от 2 до 4 г/т. В вулканитах – дацитах и андезитах, локализовано золото– и серебросульфидная минерализация, свойственная гидротермальным месторождениям золота и серебра, ассоциированным с вулканическими и вулкано–плутоническими структурами. Исходя из наличия в ореолах вулканизма Крыма обширных палеогидротермальных систем, в которых, как считают исследователи Е.Ф. Шиюков и З.В. Красножина, возможно обнаружение богатых золото– и серебросодержащих руд [33]. Заслуживают более подробного изучения и россыпные месторождения золота, рудопроявления которых обнаружены в

аллювии долин и рек, а также в пляжных отложениях. Выявлены концентрации тонкого золота в четвертичных толщах Керченского полуострова и в северо–западной части шельфа Черного моря [46, 48].

Как видно из данных рис. 2.5 на Южной части Крыма наблюдаются рудопроявления золота [48] в регионе Феодосии и золото–серебро–полиметаллических рудопроявлений в регионе мыса Херсонеса [46, 47]. Также на берегу Феодосийского залива обнаружено 6 рудопроявлений золота. В Коркинитском заливе вблизи озера Джарылгач в Черном море обнаружено четыре рудопроявления золота. На правобережном шельфе Черного моря и на берегу Днестровского залива обнаружено 22 рудопроявления золота. В Черном море вблизи Гендровской косы (6) обнаружено четыре рудопроявления золота. Можно предполагать, что обнаруженные рудопроявления золота относятся к россыпному золоту [46–48]. Добыча россыпного золота на шельфе моря в настоящее время хорошо развита и широко используется многими странами мира (Россия, США, Австралия, Африка, Канада). Доступно к добыче золото, также прибрежных регионов Черного моря.

Месторождения в Волынской провинции VII характеризуются богатыми медносульфидными рудами с сопутствующими благородными металлами – золотом, серебром и платиноидами [1, 57]. В Волынской провинции выявлены четыре металлогенические зоны – Суцано–Пержанская (4) и Овручская (5), Кировско–Кочеровская (6) и Красногорско–Житомирская (7), а также три рудоносных поля – Пержанское (8), Коростышевское (9) и Букемнское (10), в недрах которых обнаружено 13 месторождений и рудопроявлений золота, серебра, платиноидов, медных руд и редкометальных оруднений. В Северо–Волынском месторождении сульфидные медные руды содержат золото, серебро, платину, палладий, ванадий и др. [66].

Протяженность Суцано–Пержанской металлогенической зоны (МГЗ), находящейся в северо–западной части УКЩ около 200 км при ширине 25 км. В состав слагающих пород входят метасамотиты с сопутствующим самородным золотом (≥ 2 г/т),

серебром и редкими металлами (Be, Li, Ta, Nb, Zr, РЗМ). В Ястребецком массиве редкоземельно–цирконового оруднения самородное золото (2–6 г/т) сопутствует ниобий–оловоносным гранитам.

Таблица 2.4. Химический состав самородного золота (по данным микрозондового анализа, масс. доля), % [78]

Номер образца	Au	Ag	Bi	Fe	Cu	Te	Sb	Hg	As	Σ	Пробность золота
1	91,30	7,50	0,00	0,10	0,05	0,04	0,04	0,00	0,00	99,03	924
2	92,60	6,70	0,20	0,20	0,04	0,00	0,00	0,05	0,05	99,84	933
3	93,70	7,00	0,10	<0,01	0,05	0,10	<0,01	0,00	0,00	100,96	935
4	91,89	6,81	0,00	0,10	0,01	0,04	0,00	0,20	0,10	99,15	931
5	92,70	6,80	0,02	0,10	0,01	0,12	0,05	0,20	0,03	100,03	932

Примечание. Все образцы взяты из технологической пробы.

Таблица составлена по данным В.В. Шехоткина и др.

В Сырницком рудопроявлении цветным металлам и золоту сопутствует серебро (см. позиции 49–52 в табл. 2.4) [1]. В Овручской МГЗ выявлено 4 месторождения и рудопроявления золота (≥ 2 г/т) и серебра. Золото и серебро ассоциировано с пиритом, магнетитом и ильменитом. В Красногорско–Житомирской МГЗ на Букинском рудном поле выявлено Плутовское месторождение с аллювиально–делювиальными россыпями золота, с содержанием золота ≥ 3 г/т. На глубине 275,6–276,6 м этого месторождения обнаружены промышленные содержания платины 4,9 г/т, а на глубине 299,5–301,5 м сумма содержаний платины, палладия и золота составила 10 г/т. В южной части Букинского рудного поля в скважине на глубине 193 м обнаружено содержание золота, равное 11,8 г/т. Авторы [33] считают, что источником золота в конгломератах может быть коренное золото кристаллического основания структуры. В западной части УКЩ, включающего Днестровско–Бугский,

Росинско–Тикичский и частично Ингуло–Ингулецкий районы, обнаружены месторождения локализованного видимого тонкодисперсного золота и серебра, совмещенного с редкоземельными полями редких и редкоземельных металлов, (Li, Be, Ta, Nb, W, Zr, РЗМ), урана, тория, олова и других [68].

Нагольчанская МГЗ (НМГЗ) имеет продолговатую форму, вытянувшись с запада на восток вдоль Главной антиклинали на 50–55 км при ширине 18–20 км. Нагольчанская МГЗ располагается в центральной части Донецкого бассейна и включает четыре рудоносных поля (Есауловское, Нагольно–Тарасовское, Нижнее-Нагольчанское, Бобриковское) и тринадцать золото-серебряных и полиметаллических оруднений: Есауловское, Южно-Есауловское, Комсомольское Ag, Журавское Ag и др. (см. позиц. 224–236 в табл. 2.3 и рис. 2.14). Золотосульфидные руды сосредоточены в Нагольном кряже, в состав которого входят пирит–арсенитовые и золото–полиметаллические руды.

По тектоническим свойствам, типам геологических и рудных формаций НМГЗ аналогично таким крупным и уникальным месторождениям как Бакирчик и РФ банк оценивает в количестве 31,1 т, а самого дорогого и конъюнктурного металла платиноидов – палладия, в количестве 311–467 т [76].

Коренные месторождения в структуре сырьевых ресурсов России составляют 54 %, в Мурунтау, которые сопровождаются образованием золото-, серебро- и полиметаллсодержащих зеленокаменных и вулканических зон и поясов, в которых сосредоточены основные запасы золота, серебра, платиноидов и полиметаллов [68–74].

Анализ данных таблиц 2.5 и 2.6 показывает, что наибольшее число разрабатываемых золотосодержащих зон и поясов находятся в действующих золоторудных месторождениях и рудопроявлениях стран и Украины, в которых сосредоточены основные запасы золота, серебра, платиноидов и полиметаллов мира. Количество действующих золоторудных, золото-серебряных и золото-серебро-полиметаллических месторождений в мире (в том числе и стран СНГ), находящихся в эксплуатации, по данным работы [65], огромно. Так, в недрах медно-колчеданных и

Таблица 2.5. Характеристика и морфологические особенности самородного золота в наиболее известных месторождениях и рудопроявлениях Украины [75]

Регион	Месторождение, рудопроявление	Минеральный тип руд	Размеры зерен, мм	Морфология	Проба золота	Примеси
1	2	3	4	5	6	7
Украинские Карпаты	Мужиевское	Золото-кварц-баритовый	0,1-1,0; редко 10	Дендриты, дендритоиды, кристаллы (куб. октаэдр, кубообтаэдры)	500-880	Fe, Cu, Zn, Pb, As, Sb, Te, Hg
	Сауляк	Золото-сульфидно-кварцевый	0,1+0,5; редко до 3	Ксеноморфные и гемиидиоморфные зерна, редко кристаллы	750-930	Fe, Pb, As, Hg
	Белопотоцкое	Тот же	0,1+0,5; редко до 3	Та же	780-950	Fe, Cu, Pb, As, Sb, Hg
	Майское	Золото-кварцевый	0,1-3,5; редко до 5-8	Ксеноморфные: редко гемиидиоморфные зерна и мелкие несовершенные кристаллы	725-990	Cu, Bi, Sb, Te, Hg, Ni
	Чемерпильское	Тот же	0,1-2,5	Та же	850-880	Cu, Fe, Bi, Zn, Te
	Клинцовское	Золото-сульфидно-кварцевый	0,1-3,5; редко до 5-9	Ксеноморфные; редко гемиидиоморфные зерна; очень редко несовершенные кристаллы	820-990	Cu, Bi, Fe, Mo, Zn, Pb, As, Sb, Sn, Te, Se, Hg, Ti, Ni
	Жолто-реченское	Золото-кварцевый	0,1-0,5; редко до 0,7	Ксеноморфные и гемиидиоморфные зерна; мелкие кристаллы (октаэдры, кубооктаэдры)	890-970	Cu, Zn, Pb, As, Sb, Tc, Sn, Ti
	Балка Золотая	Золото-сульфидно-кварцевый	0,1-0,5	Ксеноморфные зерна	820-970	Cu, Fe, Mo, Pb, Bi, As, Sb, Hg, Pt
	Сергеевское	Тот же	0,1-0,5	Та же	450-970	Cu, Fe, Zn, Pb, Bi, Sb, Te, Hg, Pt
Балка Широкая	Тот же	0,1-0,5	Та же	520-980	Cu, Te, Fe, Sb, Pb, As, Bi, Co, Ni, Hg, Pt	

1	2	3	4	5	6	7
	Сурожское	Золото-кварцевый	0,1-1,5; редко до 5-8	Ксеноморфные, гемиидиоморфные зерна, и мелкие несовершенные кристаллы	870-990	Cu, Fe, Zn, Pb, Bi, As, Sb, Hg, Ni, Co
	Садовое	Золото-кварцево-карбонатный	0,1-1,0	Ксеноморфные, очень редко гемиидиоморфные зерна и несовершенные кристаллы	990-995	Cu, Fe, Mo, Te, Hg
Донбасс	Бобриковское	Золото-сульфидно-карбонатный	0,1-1,5; редко до 5-10	Ксеноморфные и гемиидиоморфные зерна; кристаллы (ромбододекаэдры, куб, октаэдры, тетрагексаэдры)	550-960	Hg, Cu, Fe, Zn, Pb, Bi, As, Sb, Te

медно-никелевых месторождений Урала и Норильского регионов находятся большие запасы платиноидов, золота и серебра. Только на АО «Норильский никель» попутное извлечение платины в 1999 г составило 10,89–12,44 т, а палладия – 43,5–56,0 т. Резервные свободные запасы платины РФ банк оценивает в объеме 31,1 т, а самого дорогого и конъюнктурного металла платиноидов – палладия, в количестве 311-467 т [76]. Коренные месторождения в структуре сырьевых ресурсов России составляют 54 %, в прогнозных ресурсах – 80 %, в комплексные соответственно 28 и 10 %. Обеспеченность России запасами рудного золота при современном уровне добычи оценивается более, чем на 100 лет [77].

Запасы россыпного золота рассредоточены в пяти тысячах в основном мелких месторождений, которые расположены, как правило, в недоступных и неосвоенных регионах. Суммарное содержание золота в минерально-сырьевой базе России составляет не менее 50–55 тыс. т [78], что не уступает ЮАР – лидеру золотодобывающей промышленности мира, золотые запасы которой в рудном сырье составляют примерно 47 тыс. т [79–82]. Причем, преобладающая часть золотосодержащих полиметаллических руд сосредоточена в золоторудных месторождениях – около 80 % [78]. Попутное извлечение мелкодисперсного золота

Таблица 2.6. Количество действующих золоторудных, золото-серебряных и золото-серебро-полиметаллических месторождений в мире

Страна	Количество месторождений			Страна	Количество месторождений		
	Au	Au,Ag	Au,Ag,Me _{ij}		Au	Au,Ag	Au,Ag,Me _{ij}
Канада*	22	15	29	Иран	1	–	3
США	35	42	25	Япония	–	1	5
Мексика	4	2	22	Малайзия	–	–	1
Аргентина ^{2*}	2		2	Оман	–	–	1
Боливия	2	1	–	Филиппины	3	4	6
Бразилия	9	2	2	Сауд. Аравия	–	1	1
Чили	3	5	16	Турция	–	1	1
Колумбия	–	–	1	Австралия ^{6*}	81	14	24
Эквадор	1	–	1	Фиджи	2	–	–
Перу	2	1	25	Нов. Зеландия	5	2	–
Венесуэла	2	–	–	Нов. Гвинея	1	–	2
Доминик. Респ. ^{3*}	–	2	–	Чехия ^{7*}			
Гондурас	–	–	1	Югославия			
Никарагуа	–	1	1	Румыния	4		
Панама	–	1	–	Польша	1	1	2
Ботсвана ^{4*}	1	–	–	Болгария	–	–	1
Гана	7	2	–	Финляндия	1	–	–
Марокко	–	–	3	Франция	–	1	1
Южн. Африка	15	21	18(Au,Pt...)	Германия	1	1	1
Судан	1	–	–	Италия	–	–	2
Зимбабве	7	3	1	Португалия	–	–	1
Индия ^{5*}	1	1	3	Испания	–	1	4
Индонезия	3	3	2	Швеция	1	–	7

Северная Америка; ^{2}Южная Америка; ^{3*}Карибы; ^{4*}Африка; ^{5*}Азия; ^{6*}Австралия; ^{7*}Европа

Таблица 2.7. Общие, достоверные и извлекаемые запасы золота (тыс. т) некоторых стран

Страны	Запасы золота, тыс. т		
	Общие	Достоверные	Извлекаемые
ЮАР	33	22	3,1
США	8	4,84	2,5
Канада	3,75	3,10	1,1
Австралия	2,02	1,8	1,0
Бразилия	3,7	0,93	0,08
Папуа-Новая Гвинея	2,64	1,93	0,06
Филиппины	1,62	0,93	0,03
Япония	0,60	0,26	0,0083
Индонезия	0,50	0,29	0,0184

(0,01–0,15 мм), обнаруженного как в центре Азовского моря, так и южнее Бердянской косы и в других участках моря, составляет от граммов до десятков грамм на тонну.

Мощность залегания золотоносных пластов – от поверхности дна моря до глубины 55 метров. Причем, золотоносная полоса тянется на сотни километров. Простой расчет указывает на наличие огромных относительно легко доступных промышленных запасов золота на дне Азовского моря [83]. В течение миллионов лет в результате осадочных процессов образовались золотоносные, а также гидроксидные и карбонатные осадки, например, железа, марганца, кобальта, никеля, меди, серебра и золота. Подтверждением этому может служить выявление золотоносных гидроксидов континентальных кварцевых песков плиоцен-раннечетвертичного периода [84]. Мощность слоя песка составляет от 0,5 до 2,6 м. Пески содержат (%): ильменит 60-64, силлиманит 14-15, рутил 6-8, гранит 2-7, турмалин 2-3, роговая обманка – до 2, пироксен 1-2, лейкоксен – до 1 и гидроксиды железа – до 3 %. Гидроксиды железа содержат до 1–4 % золота, что отвечает 10–40 кг Au на тонну гидроксидов. Авторы работы [84] считают, что золото в рыхлые толщи поступало из различных коренных источников и, следовательно, имело гидротермальный механизм переноса с помощью флюидов.

Образование карбонатных и оксидных осадков марганца, железа и других металлов проходило через стадию формирования объемных осадков, например, диоксида марганца и триоксида железа, которые обладали высокой адсорбционной способностью к ионам золота, серебра, платиноидам и др. На юге Украины в Приазовье и Приднепровье в процессе эволюции природной системы морская вода – морское дно образовались богатые марганцем руды – оксидные и карбонатные, которым сопутствуют редкие, редкоземельные и благородные металлы – золото, серебро и др.

Такой же механизм переноса золота, по нашему мнению, характерен и для шельфа Черного моря. Кроме того, самородное золото и минералы золота частично подвергаются действию хемолитотрофных микроорганизмов типа железо-окисляющих тиобактерий (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* и др.),

2.4. Украинский кристаллический щит

Сурожское месторождение золота УКЩ (СМЗ) находится в Сорокинской структурно–тектонической зоне, тесно связанной с тектоникой и минералогией. Анализ механизма возникновения магм различного состава и их эволюция на основе методов петрологии показал высокую вероятность образования в этом СМЗ месторождений золота и серебра. Следует отметить, что Сурожское месторождение золота и серебра относится к типичным зеленокаменным образованиям золотоносных залежей, которые являются продуктом глубинных подкорковых процессов, приведших к золоторудной минерализации. Длительность этого процесса составила от 2,2 до 2,6 млрд. лет, т.е. 400 млн. лет [96–98].

Первая информация об открытии коренного золота в кварцевых жилах южной части УКЩ появилась в 1973 г [58]. Самородное серебро в УКЩ было открыто в 1982 г [59]. В период 1993–1996 гг. ГГП «Кировгеология» в 30 км севернее г. Бердянска (Запорожская обл.) в пределах Сорокинского рудного поля (СРП) было открыто Сурожское золоторудное месторождение [86]. Северо-западная часть СРП находится на стыке двух плика-

тивных структур — Салтычанского антиклинария и Мангушского синклинария. Состав пород в юго—западной части Сурожского месторождения золота — метабазиты, железисто-кремнистые минералы и известковые скарны нижнеосипенковской свиты, а в северо-восточной части — метапелиты верхнеосипенковской свиты центральноприазовской серии. В состав пород входят также аплит—пегматоидные микроклин—плагиоклазовые граниты (вблизи контактов метаморфических пород) с мигматитами центрально— (с северо—востока) и западно—приазовской (с юго—запада) серий. Мощность жил достигает от 1 до 10 м. В правом склоне месторождения Балка Крутая выявлено крупное поле редкометалльных пегматитов в виде пологозалегающих жил кварцальбитового состава с мусковитом, турмалином, биотитом, апатитом, бериллом, сподуменом, танталатом, колумбитом. Мощность жил изменяется от долей метра до 50—70 м. Со структурно—металлогенической позиции СРП относят к локальному зеленокаменному поясу ранней генерации [86, 87]. Однако данных о содержании и запасах золота в золото—кварцево—сульфидной формации, в циркон—, арсенид— и молибденит—содержащих рудных телах приведено не было. Указано лишь, что размер наиболее крупных золотин достигает 0,15—0,28×0,14—0,22×0,05—0,16 мм. Основная масса золота имеет размер $n \cdot 10^{-2}$ мм, т.е. относится к тонкому золоту.

Метаморфологические породы Сурожского месторождения представлены амфиболитами, магнетитовыми кварцитами, известковыми скарнами, сланцами, а также золотоносными сульфидизированными метасоматитами, которые содержат от 1,4 до 4,5 кг Au на тонну руды [42]. Основная часть золота — до 60—70 % в месторождении связана с кварцем и составляет до 114 г Au/т и в меньшей мере с пиротином (до 41 г Au/т в сульфидном концентрате) при глубине залегания 119,9—120,9 м. Пробность самородного золота Сурожского месторождения очень высокая (926—983 пробы).

Интересно, что Сурожское месторождение УКЩ наиболее близко к известному золоторудному месторождению Индии — Колар, которое расположено в зеленосланцевом меридиональ-

ном поясе, сложенном докембрийскими сланцами серии Джарвар [44, 45]. Интересно, что на месторождении Колар (Индия), содержание золота увеличивается в рудах с глубиной, что должно наблюдаться и на Сурожском месторождении золота УКЩ.

Рудные минералы на Сурожском месторождении представлены самородным золотом, сульфидами (пирротин, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит и др.), теллуридами (теллурид висмута с примесями Fe, Pb, Sb), арсенидами и сульфоарсенидами (железа, никеля, кобальта), оксидами (магнетит и ильменит) и вольфраматами (шеелит) гидротермального и метаморфогенно–метасоматического происхождения. По минеральному составу золото СРП относится к золото–сульфидно–кварцевому типу. Золото сопутствует рудоносным сульфидизированным метасоматитам, которые составляют основные рудные тела. Основная часть золота в рудных телах (до 60–70 %) связана с кварцем (до 114 г/т при содержании его в рудном магнетитовом кварцетите 3,24 г/т), в меньшей степени с пирротинном и пиритом (до 41 г/т в сульфидном концентрате при содержании его в рудном метасоматите 35,4 г Au/т на глубине 119,9–120,9 м). В сульфидах железа находится от 20 до 30 % золота от общего его содержания в данной породе. По [86] часть золота может находиться в виде химических соединений в анионной форме. Основная масса видимого свободного золота 15–20 % от его суммарного количества в породе находится в тонко–мелкозернистом раздробленном кварце, реже в других структурах. В сульфидах видимое самородное золото наблюдается значительно реже, что, очевидно, обусловлено его растворением с образованием кластеров халькогенидов. В основной массе видимое золото СРП относится к мелкому (0,01–0,02 мм); реже встречаются крупные золотины с размерами в поперечнике 0,1–0,5 мм, а еще реже – крупные частицы с линейными размерами 1–2 мм.

Пробность золота Сурожского месторождения относительно высокая (926–983) и лишь в единичных случаях снижается до 869. В золоте, ассоциирующем с халькопиритом, наблюдается повышенное содержание серебра, вплоть до 7,72–12,78 %, а в

золоте, приуроченном к кварцу – 5,10–6,72 % [86]. В качестве сопутствующих примесей выступают следующие (%): Fe – 2,01; Bi – 0,4–1,0; Cu – 0,05–0,24; Ni, Co, Sb, As, Hg, Pb, Zn по $n \cdot 10^{-2}$ % каждого.

Оценим примерные запасы золота в Сурожском месторождении. Примем в соответствии с данными [86], что протяженность рудного поля 35 км, средняя ширина $(1,0-2,0)/2 = 1,5$ км, мощность (высота рудного тела) 10 м, а плотность 2,7 т/м³. Содержание золота в руде примем минимально низким, равным 10 г Au/т (при реальном содержании в сульфидном концентрате до 41 г/т (20–30% от исходного) и 114 г/т в рудных телах с кварцем 60–70% от исходного [96]). Расчет показывает, что при содержании золота в рудах 10 г/т запасы золота в Сурожском месторождении составляют 14000 т.

На западе Сурожское рудное поле ограничивается Познанским разломом – от Байталинского блока на севере ограничением служит Уманский гранитный массив, к югу СРП погружается под мезо-кайнозойские отложения Причерноморской впадины. Размеры СРП составляют в длину около 35 км и ширину около 18 км. В центре СРП вдоль Тальновского разлома выявлена золотоносная зона протяженностью 10 км и шириной 1,5 км. Здесь были обнаружены золотовмещающие метасамодиты и минералы, характерные для золотопроявлений, открыты повышенные содержания золота и геохимические аномалии спутников золота – W, Ni, Cu, Te, As, Bi, Ag. В зонах коры выветривания мощностью до 6 м содержание золота составляет 0,8–1,4 г/т, а при глубине 1 м – от 0,1 до 6,5 г Au/т. В юго-восточной части месторождения Майское был вскрыт бананц, в котором содержание золота в штуде составляло 1470 г/т, а среднее содержание с учетом мощности рудопроявления – 140–330 г Au/т [69]. Поэтому рассмотрим Майское месторождение более подробно [70].

Майское месторождение открыто в Савранском районе Одесской области (в Савранском рудном поле УКЩ) и расположено в западной части субмеридиональной Голованевской шовой зоны, основанной докембрийскими рудовмещающими

образованиями, которые перекрыты песчаным осадочным чехлом мощностью до 100 м [70]. Основание месторождения состоит из рыхлых отложений кристаллических пород слоем от 10 до 30 м. Детально геологическое строение Майского месторождения описано авторами [70]. Савранское рудное поле в общей структуре УКЩ, состоящего из геоблоков (см. рис. 2.15): I – Вольно–Подольского; III – Центрально–Украинского и V – Приазовского и шовных зон: II – Головановской шовной зоны, включающей Майское месторождение (черный кружок); IV – Орехово–Павлоградская шовная зона. Данные рис. 2.15 свидетельствуют, что УКЩ состоит из трех геоблоков, соединенных между собой шовными зонами II и IV.

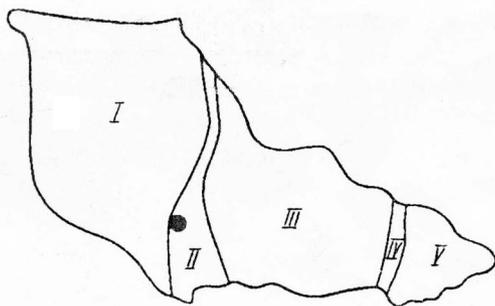


Рис. 2.15. Схема расположения Савранского участка в общей структуре Украинского щита. М 1:7500000. Геоблоки: I – Вольно-Подольский; III – Центрально-Украинский;

V – Приазовский. Шовные зоны: II – Голованевская; IV – Орехово-Павлоградская. Кружком обозначено Майское месторождение.

Золоторудные минерализованные зоны Майского месторождения разделены на Северную и Южную рудные зоны. Золоторудное оруднение локализуется преимущественно внутри немагнитных или слабомагнитных прослоек пород. Наклонные скважины пробурены на глубину 350 м под углом 80–85°. Рудовмещающая пачка гнейсов – кристаллических фланцев, богатых полевыми шпатами (плаггиоклазом, калиевым полевым шпатом и их твердыми растворами), амфиболитами и гнейсами (различают 62 типа гнейсов: диоритовый, гранулитовый, зернистый с гранитовой структурой, кварцевый и др.) [30]. Породы Майского месторождения характеризуются разным цветом

пород с максимальной дифференциацией в физических полях и четко разделяются по основным физическим параметрам (плотность, магнитные свойства и электропроводимость).

В южной и северной частях Майского месторождения выделяются два массива магматических, пегматоидных гранитов — Южный и Северный (рис. 2.16). Южный массив в виде тела лин-

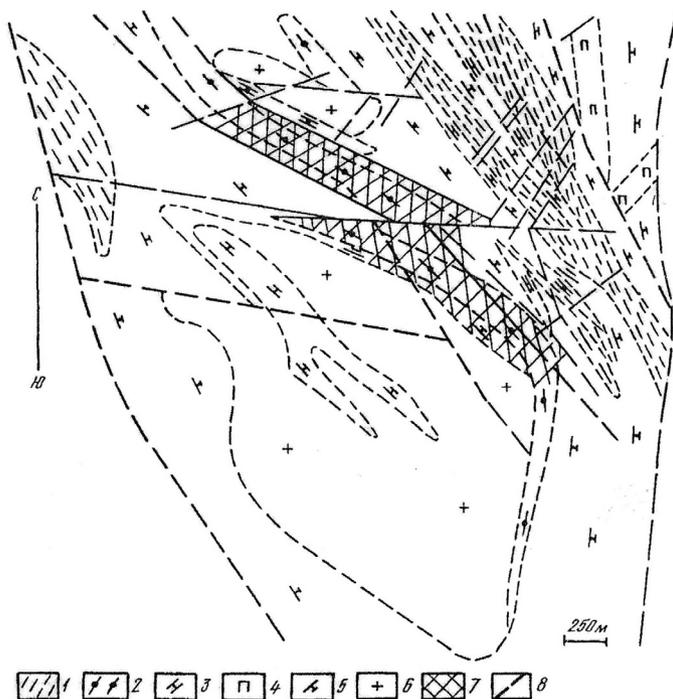
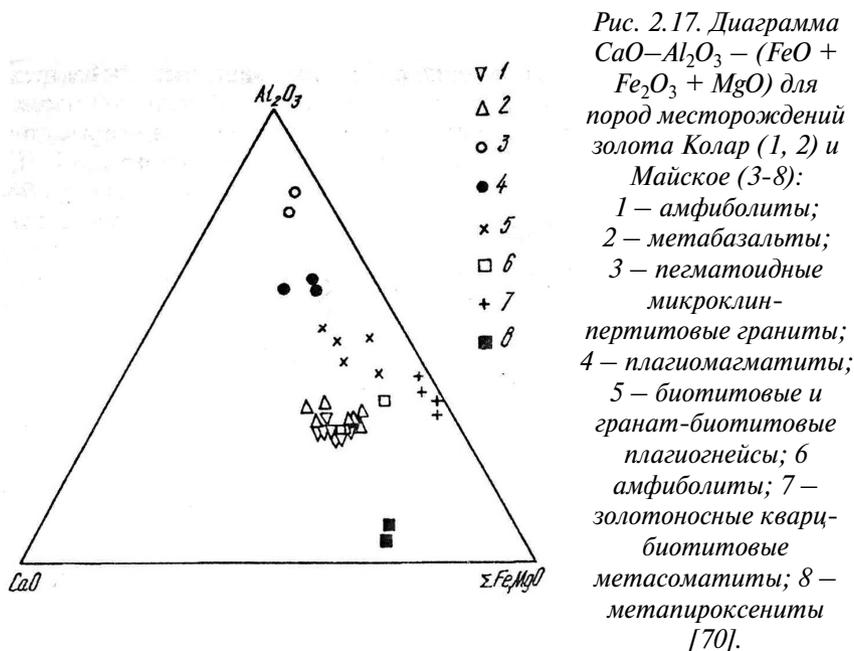


Рис. 2.16. Геологическая схема Майского месторождения:

- 1 — биотитовые и гранат-биотитовые гнейсы; 2 — амфиболовые гнейсы;
3 — кальцифиры; 4 — пироксениты; 5 — магматиты; 6 — аплит-
пегматоидные граниты; 7 — золоторудные зоны; 8 — разломы.

зовидно-овальной формы хорошо выделяется в гравитационном и магнитном полях. Длинная ось массива ориентирована в северо-западном направлении, площадь выхода на поверхность докембрийского фундамента составляет 5–6 км². Анализ керно-

вых проб показал, что средняя массовая доля золота в 15-ти пробах составляла 9,74 г/т, а в пяти картировочных золотосодержащих пробах составляла от 0,54 до 13,6 г/т, а серебра 1,5÷3,2 г/т. При этом химический состав амфиболов Майского месторождения и золоторудного поля Колар оказался близок между собой. Об этом свидетельствует диаграмма $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$ для пород месторождений золота Колар, Индия (1, 2) и месторождения Майское (3-8), приведенная на рис. 2.17 [70, 71].



Как видно, золотосодержащие кварц-биотитовые метасоматиты (7) и метапироксениты (8), амфиболиты (6) и плагиомигматиты (4) обогащены золотом.

Приведенные данные свидетельствуют, что Майское золоторудное месторождение относится к метаморфогенно-гидротермальному геолого-промышленному типу, локализованному в зонах деформированных эндо- и экзоконтактов гранитно-

гнейсовых куполов [30]. Этот тип месторождений получил широкое распространение [6]. По [6, 10] к нему относятся шесть крупных золоторудных полей и месторождений в мире, в том числе два – с запасами более 200 т Au (Маунт–Морган, Австралия; Грасс–Валли, США) и четыре – с запасами 100–200 т (Сентрал–Сити–Айдахо–Спринг, США; Глоб–Феникс, Зимбабве; Чартерс–Тауэрс и Высокий Тауэрн, Австралия).

При этом Голованевская шовная зона, представляющая собой внутриконтинентальный рифт, возникший на архейском гранулитовом фундаменте, поэтому базит–ультрабазитовый состав архейского складчатого основания первично обогащенного золотом, способствует извлечению его и перераспределению в течение длительной эпохи раннепротерозойского гранитообразования. Процесс гранитообразования сопровождался господством восходящих движений, развитием разрывных дислокаций и блоковой тектоники в условиях преобладающего растяжения или сжатия. Такие условия в процессе сводового поднятия способствовали проникновению разломов на все большие глубины, увеличивая проницаемость земной коры при подъеме базальтоидных магм. Это вызывало образование в коре наведенных очагов гранитизации и формирования гранито–гнейсовых куполов. Поднимающиеся глубинные гранитизирующие флюиды вызывали существенные преобразования перекрывающих осадочно–вулканогенных пород днестровско–бугской серии, при этом рудообразующие компоненты мобилизовались из вмещающих пород и переносились из зон глубинной гранитизации при их плавлении. По данным [6], вынос золота начинался с дистен–ставролитовой зоны при температуре, превышающей 450–470 °С и давлении 400–600 МПа. Количество привнесенных рудогенных компонентов преобладало над их количеством мобилизованных их пород на месте локализации оруднения (рис. 2.18).

Для метаморфогенно–гидротермального типа золотого оруднения характерны следующие особенности [71]: 1) тесная временная и пространственная сопряженность с процессами куполообразования и гранитизации; 2) формирование основного

оруденения на позднекладчатом инверсионном этапе развития подвижных зон и геосинклиналей; 3) решающая роль в локализации обогащенного оруденения пликативных и разрывных структур собственно складчатого и позднекладчатого тектонических этапов наряду с очень важной ролью исходных литолого-геохимических петротипов пород; 4) простой минеральный состав руд, при наличии следов неоднократной перекристаллизации и переотложения золото—рудных минералов с низким содержанием полезных компонентов. Данные [72] о месте пирротина и халькопирита в схеме минерало-образования месторождения хорошо согласуются с результатами минерало-графических исследований А.И. Коваль, которая выделила три генерации пирротина и две — халькопирита, последний представлен тремя морфологическими разновидностями. По ее мнению, ассоциация пирротина—I с халькопиритом—I — дорудная; пирротина—II — и халькопирита II (как ассоциирующего с пирротином—II, так и образующего самостоятельную вкрапленность) — сингенетична рудному процессу; пирротина— III и микропрожилков ассоциирующего с ним халькопирита — более поздняя, но развитая только в пределах рудных зон (1, 3 и 4—ю ассоциации).

Следует отметить, что главная рудная ассоциация, в которую кроме самородного золота входят халькопирит, сфалерит, возможно пирротин, галетин, блеклая руда, самородный висмут (Bi) и мальдонит, развита весьма локально, как правило, в эндо— и экзоконтактах кварцполевошпатовых и кварцевых прожилков. В ней в отличие от других ассоциаций продуктивного этапа формирование минералов связано с активизацией хрупких деформаций, проявленных исключительно на микроуровне, т.е. с микротрещинками. Несмотря на чрезвычайно малые размеры минеральных обособлений, степень индивидуализации их достаточно высока. Почти все они наряду со сростками образуют и самостоятельные индивиды. Размеры минеральных обособлений этой ассоциации обычно составляют тысячные доли миллиметра (редко до 0,05 мм). Более крупные обособления относятся скорее к экзотическим. Морфологически они образуют тонкую вкрапленность, мелкие гнездышки или микропрожилки. Из

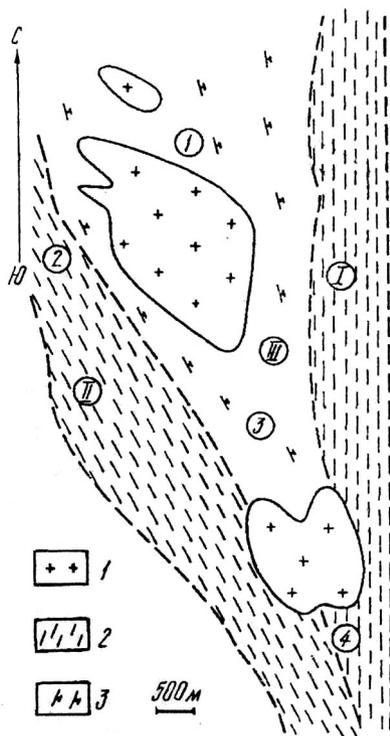


Рис. 2.18. Схема размещения золоторудных проявлений (в плане) в обрамлении Майского гранито-гнейсового купола.

Породы: 1 – аplit-пегматоидные граниты; 2 – гнейсы, амфиболиты, кристаллосланцы, кальцифиры; 3 – магматиты. Золоторудные рудопроявления (арабские цифры в кружках):

1 – Майское; 2 – Савранское; 3 – Ореховское; 4 – Восточно-Полянецкое. Синклинали (римские цифры в кружках): I – Восточно-Савранская; II – Западно-Савранская; III – Майская антиклинль.

нерудных минералов к этой ассоциации можно отнести поздний анкерит в катаклазированных кварцевых жилках и прожилках, а также в участках окварцевания.

Самородное золото чаще всего связано с кварцем, нередко с крупнопластинчатым биотитом и значительно реже с пиритом и пирротинном, а в единичных случаях с ранними арсенопиритом, леллингитом. Однако детальные исследования таких участков показали, что самородное золото в них редко образует моновыделения без минералов-спутников, развивающихся в этих же микроучастках и по этим же микронарушениям. В главной рудной ассоциации самородное золото встречается как в виде самостоятельных выделений размером от 0,001–0,005 до 0,01–0,07 мм и очень редко до 0,1–1,0 мм и более, т.е. без сростания, так и в виде сростков. Среди последних установлены следующие:

золото + блеклая руда + сфалерит + самородный висмут, золото + самородный висмут + мальдонит, золото + блеклая руда + галенит, золото + самородный висмут, золото + мальдонит, золото + блеклая руда и др. Все эти минералы (за исключением мальдонита) могут образовывать сростки или самостоятельные выделения и без самородного золота. Последнее распределено в рудах крайне неравномерно, размеры золотин варьируют очень широко. Можно выделить три класса золотин по их крупности, мм: <0,005 (60–100); 0,005–0,01 (15–20); 0,01–0,05 (10–20 %). Более крупные (до 0,7–1,5 мм) крайне редки. Форма золотин изометричная, неправильная пластинчатая, каплевидная или крючковатая. Пробность золота, как правило, высокая – 930–980 (данные Ю.П. Шестакова и др.). Из элементов-примесей кроме Ag содержатся Bi, Fe, Hg, Te и As (табл. 2.4). Кроме того, в этой ассоциации присутствует низкопробное золото с повышенным содержанием Ag (до 10 %) и Bi (до 11,7 %) [72]. По результатам анализа технологических проб выход из руд свободного золота достигал 60%; варьируя технологию, его можно довести до 80 %. С сульфидами связана относительно небольшая часть золота (в одной из проб обнаружено 13 %) [73].

Следует отметить, что, как отмечают авторы [72], пространственная связь оруденения с гранито–гнейсовыми куполами на современном эрозионном уровне выражена не всегда четко. В зависимости от глубины эрозионного среза можно выделить несколько вариантов [72]: I. Глубокоэродированные купола, представлены биотитовыми гранитами и гранито–гнейсами. Вмещающие породы по степени метаморфизма отвечают гранулитовой фации и нижним наиболее высокотемпературным (силлиманитовой и дистен–силлиманитовой) подзонам амфиболитовой фации. Оруднение вокруг купола отсутствует. II. Метаморфизм в ядерных частях куполов и вмещающих пород отвечает эпидот–амфиболитовой и верхней (дистен–ставролитовой и дистеновой) подзонам амфиболитовой фации. Оруднение расположено вокруг куполов, окаймляет их или размещено на некотором удалении от них, в связи с развитием не вскрытых эрозией сопряженных «дочерних» куполов, осложняющих

крылья основных купольных структур. III. Метаморфизм пород, вскрытых в центральных частях метаморфических структур, не выше зеленосланцевой и начальной ступени эпидот-амфиболитовой фации, синметаморфические мигматиты и пегматиты не вскрыты. Оруднение располагается в экзо- и эндоконтактных частях купольных поднятий. IV. Гранито-гнейсовые купола не вскрыты. Связь оруднения с последними наиболее гипотетична. Метаморфизм пород не выше хлорит-серицитовой субфации зеленосланцевой фации [72].

Месторождение золота Восточно-Юрьевское. Это месторождение расположено в северо-восточной части Компанеевского рудного поля, которое относится к Кировоградской тектоно-метасоматической и металлогенической зоне [72]. Кроме золота в указанном рудном поле представляют промышленный интерес урановорудные натриево-карбонатные метасоматиты [72].

При этом золотое и урановое оруднение пространственно разобщены Кировоградским разломом: накопление золота имело место главным образом в восточном блоке; урана — в западном. В данном разделе приведена характеристика только золотого оруднения, относимого к Восточно-Юрьевскому месторождению, которое приурочено к восточному экзоконтакту Новоукраинско-Кировоградского гранитоидного массива с нижнепротерозойскими гнейсами чечелевской свиты ингуло-ингулецкой серии (рис. 2.19).

Простираение гнейсов северо-восточное составляет западное крыло Приингулецкой синклинали, которые переходят в изоклинальные, реже брахиформные складки преимущественно субмеридиального простираения. Оруднение, по существу, ограничено пределами крупного остатка гнейсов, которые в виде узкой полосы длиной около 3, шириной от 1 до 2,5 км простираются в северо-восточном направлении. Падение гнейсов на восток происходит под углом 50–70 °С трех сторон гнейсы зажимаются гранитоидными массивами: с севера и запада — Кировоградским; с востока — Сасовским; с юго-востока — Владимировским. Все гранитоидные массивы относятся к

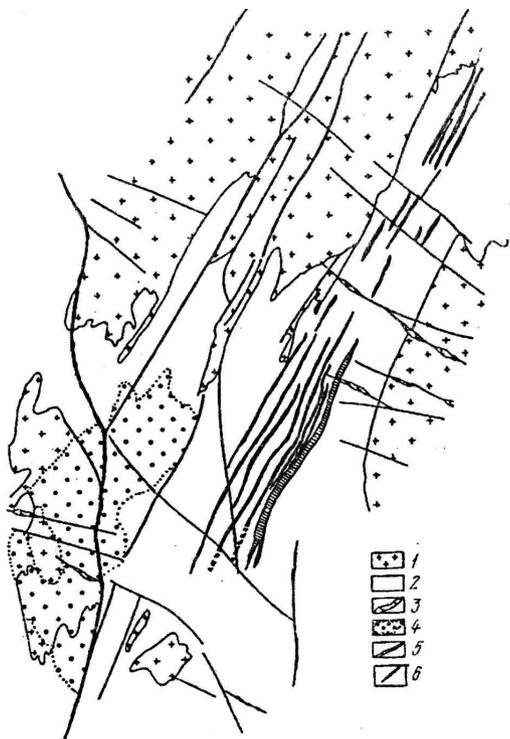


Рис. 2.19. Геолого-структурная схема Компанеевского рудного поля:

- 1 – гранитоиды кировоградского комплекса; 2 – гнейсы чечелевской свиты; 3 – дайки диабазовых порфиринов; 4 – ураноносные альбиты; 5 – зоны золото-кварцевой минерализации Восточно-Юрьевского месторождения; 6 – тектонические нарушения по [72].

Кировоградскому комплексу. Строение массивов неясно выраженное зональное: в центре их развиты порфирировидные микроклиновые (калиевые) граниты, существенно биотитовые и биотит–амфиболовые; по периферии – преимущественно среднезернистые плагиограниты и гранодиориты, иногда гнейсовидные, биотитовые, амфибол–биотитовые, пироксен–биотитовые. Широко развиты аплитпегматоидные граниты жильной фации.

В рудовмещающей толще преобладают существенно биотитовые гнейсы (до 80 %), достаточно широко развиты биотит–плагиоклазовые (~10), реже – графитбиотитовые (~5), значительно реже – гранат–биотитовые (~3), кордиерит–биотитовые (1–2) и пироксен–амфиболовые (1–2 %). В гнейсах часто наблюдается обилие аплитпегматоидной лейкосомы. Минеральный состав гнейсовой толщи довольно однообразен: биотит, плагиоклаз,

кварц, графит, гранат, амфиболы, пироксены, иногда калийшпат. Количественные соотношения породообразующих минералов колеблются в широких пределах, особенно в толще существенно биотитовых гнейсов, что позволяет выделить несколько разновидностей золотосодержащих руд [89, 90].

В толще существенно биотитовых гнейсов наиболее широко распространены биотит–плагиоклазовые, содержащие до 50% плагиоклаза, с разным соотношением кварца и биотита. Плагиоклаз–биотитовые калийшпатосодержащие гнейсы выделяются локально в зонах гранитизации. Содержание калийшпата в них, в основном микролина, колеблется от 1–3 до 20–30 %, а биотита, кварца и плагиоклаза варьирует в разных соотношениях. Собственно биотитовые гнейсы отмечаются в этой толще постоянно в виде маломощных прослоев и линз. Содержание биотита в них превышает 30 %, соотношение кварца и плагиоклаза разное; строение мелкозернистое; текстура тонкосланцеватая. Графит–биотитовые гнейсы в виде редких прослоев и линз мощностью от нескольких сантиметров до 40 м и более чаще всего отмечаются в центральной части месторождения. Кроме биотита, кварца, плагиоклаза, графита иногда с примесью калийшпата в них содержатся гнезда, скопления и вкрапленность сульфидов (в основном, пирротина). Гранат–биотитовые гнейсы в гнейсовой толще выделяются с трудом, так как гранат в различном количестве есть почти во всех бедных кальцием породах рудовмещающей толщи.

Пироксен–амфиболовые гнейсы насыщают всю рудовмещающую толщу месторождения в виде пропластков и выделений овальной и неправильной формы мощностью от 2–3 до 50 см. Наиболее развиты гнейсы, состоящие из кварца, диоксида, амфибола, плагиоклаза иногда с примесью биотита, по которым развиваются тремолит, эпидот, хлорит, карбонат. Очень редко в них наблюдается гранат андрадит–альмандинового состава. Природа таких гнейсов, по крайней мере части их, метасоматическая, они описаны ниже как скарноиды.

Аплит–пегматоидные граниты в разрезе рудовмещающей толщи занимают около 10%. Мощность их колеблется от

нескольких сантиметров до 20 м и более. Минеральный состав гранитов: плагиоклаз, микроклин—пертит и кварц; в отдельных разностях есть незначительная примесь биотита и мусковита. Встречаются граниты, содержащие гранат, кордиерит и графит.

В целом рудовмещающая гнейсовая толща весьма монотонна с ритмичным переслаиванием нормально— и высокоглиноземистых пород, которое нарушается маломощными прослоями, обогащенными кальцием, а также послойными и секущими телами пегматоидных гранитов и связанных с ними зон приконтактовых изменений (рис. 2.20). Эта толща метаморфизована в условиях высокой амфиболитовой фации и частично гранитизирована. На ее строение и состав оказали влияние пликативные деформации, которые способствовали ее неоднократно метасоматическому преобразованию на всех стадиях становления (рис. 2.20).

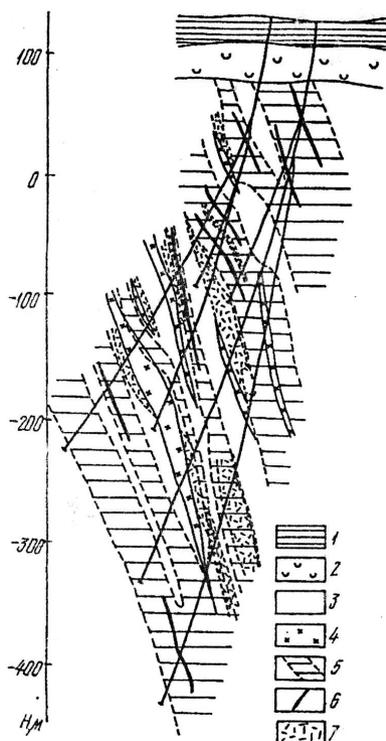


Рис. 2.20. Схематический геологический разрез Восточно-Юрьевского месторождения: 1 — рыхлые отложения; 2 — кора выветривания; 3 — биотитовые и амфиболпироксеновые гнейсы; 4 — аплит-пегматоидные граниты; 5 — зоны окварцевания; 6 — зоны золоторудной минерализации; 7 — графит-биотитовые гнейсы.

Однако уже сейчас можно предположить, что структурная гетерогенность рудо-вмещающей толщи определила ее многократные метасоматические преобразования и привела в конечном счете к формированию рудогенерирующей системы и образованию золоторудного месторождения со средним содержанием золота в метасоматитах 3,3–6,2 г/т и максимальным, равным 139,1–328,0 г/т [1–6, 72, 73].

Детали залегания руд Майского месторождения, их состава и особенностей обогатимости исследованы авторами [1–6]. В Майских рудах по [30,33] наблюдается видимое золото с диаметром частиц 0,05–3 мм и более. Распределение крупного золота неравномерное и крайне неравномерное. В рудных телах этого месторождения встречается самородное золото в широком диапазоне крупности (небольшое количество – 0,2–4,0 мм, около 50–60 % – более 0,074 мм и около 30 % – 0,074–0,075), а также тонко-вкрапленное в минеральных комплексах состава магнетит ($MgFe_2O_4$) – биотит ($K(MgFe)_3[(OH,F)_2AlSi_3O_{10}]$) – сфалерит (ZnS) – золото (Au) – висмут (Bi) – пирит (FeS_2) – пирротин ($Fe_{1-x}S$) [72, 73]. Самородное тонкодисперсное золото (85–90 %) установлено в ассоциации с кварцем, а более крупное вдоль спайности и в виде оторочек в биотите, а также в виде каемок вокруг сульфидов и теллуридов [73]. Галенит встречается в некоторых пробах в количестве 100–3000 г/т, иногда с включениями серебра. Арсенопирит, сфалерит, халькопирит, молибденит составляют в сумме 0,08–0,20 %. Установлено, что основными нерудными минералами являются кварц, олигоклаз и биотит. В исследованных пробах последнего содержалось 13–40 % [74].

Метасоматическое преобразование пород гнейсовой толщи протекает в несколько этапов. На первом (синметаморфическом) этапе в зонах высокой проницаемости в породах, обогащенных кальцием (возможно, известковых), под воздействием высокотемпературных растворов протекали процессы сканирования с образованием диоксид–амфибол–плаггиоклаз–кварцевых пород (скарноидов) иногда с высокоизвестковыми гранатами, которые на некоторых участках обогащены W (до 1 %).

В ряде скважин очень локально отмечаются также биотит–турмалиновые породы, подобные некоторым разновидностям Fe–Mg–Ca метасоматитов и характерные для Клинцовского месторождения [73]. Эти породы наблюдались в золоторудном интервале скважин, в которых кварц–золото–сульфидная минерализация развивается по катаклазированному (будинированному) биотит–турмалиновому агрегату. Не исключается также и (хотя бы частичная) ранняя метасоматическая природа графит–биотитовых гнейсов с пирротином и пиритом. Они обогащены как Au (в среднем 50,7 мг/т, по данным Л.М. Ганжи и др., для сравнения в биотитовых гнейсах – 5,5 мг/т), так и V, Co, Ni, Cu, Zn. Второй этап метасоматического преобразования связан с процессами гранитизации [73, 74]. На третьем этапе в зонах катаклаза и дробления, наблюдаемых во всех породах рудовмещающей толщи, в том числе и в пегматоидных гранитах, т.е. являющихся постметаморфическими, произошло интенсивное многостадийное метасоматическое преобразование пород, с которым связана сульфидная минерализация и золотое оруднение.

Золотое оруднение приурочено к линейным зонам окварцевания, затронувшего милониты и апокатаклазиты. Зоны сложного строения субсогласны с вмещающими гнейсами (+лейкосома), падение их на восток под углами 50–70 ° (рис. 2.19). Как активизация тектонических подвижек, так и окварцевание протекали многоактно. Мощность золоторудных тел, выделяемых по данным опробования, изменяется от десятков сантиметров до нескольких десятков метров, а протяженность – от первых сотен метров до 1–2 км. Предварительно можно выделить три морфологических типа золоторудных тел: прожилково–вкрапленные зоны, жилы и лентоподобные залежи. Они размещаются кулисообразно, подчеркивая общую структуру месторождения. В локализации рудных тел нет четкого литологического контроля, хотя в большинстве случаев они пространственно сопряжены с горизонтами графит–биотитовых гнейсов и приконтактными зонами пегматоидных гранитов (рис. 2.19). Содержание золота в рудах неравномерное – от десятых долей до 34,5 г/т, в отдельных образцах до 77,0–153,8 г/т. Содержание

золота во вмещающих породах низкое — от тысячных до сотых долей грамма на тонну (данные ГПП «Кировгеология»).

Золотое оруднение Восточно–Юрьевского месторождения относится к золото–кварцевому малосульфидному типу. Важнейшая характерная особенность его — постоянное и очень широкое развитие в рудных частях разрезов гидротермально–метасоматического кварца, количество которого заметно возрастает с увеличением дислоцированности пород (рис. 2.19). Кварц, с одной стороны, служит основой и чаще всего матрицей золоторудной минерализации, а с другой — распространен значительно шире, чем само оруднение, т.е. окварцевание на месторождении можно рассматривать как обязательный, но недостаточный признак рудных зон. Однако по [72] Ю.П. Шестаков с коллегами в 1995 г. пришли к выводу, что золотоносность в данном случае зависит от насыщенности гнейсового разреза кварцевыми и кварц–полевошпатовыми прожилками. Наиболее перспективны такие участки, в которых насчитывается до 10 и более прожилков на 1 м керна.

Морфология и размеры агрегатов кварца в гнейсах и пегматоидных гранитах месторождения весьма разнообразны: от микроскопических гнезд и участков тонкого прожилкования до зон окварцевания, жильных зон и отдельных жил мощностью до первых сантиметров (реже 5–140 см). По составу среди жил и прожилков преобладают кварцевые и кварц–полевошпатовые. Полевые шпаты в последних представлены микроклином и олигоклазом, которые в крупных обособлениях тяготеют к зальбандовым частям, иногда они похожи на реликты в кварцевой массе.

К типоморфным минералам метасоматитов, по–видимому, прежде всего следует отнести калийшпат, представленный водно–прозрачной разновидностью (предположительно, адулятором), анкерит, пирит и флогопит. Эти минералы чаще всего встречаются вместе, т.е. относятся к одному парагенезису. Калийшпат образует микроскопические каемки вокруг зерен пирита или анкерита. К ним примыкают скопления чешуек флогопита. Интересно, что вблизи таких микроагрегатов биотит

иногда резко меняет красновато—бурую окраску на ярко—зеленую, что может быть связано с увеличением в его составе доли Fe^{3+} . Калийшпат—анкеритовые метасоматиты развиваются по мелким катакластическим трещинкам в околожильном пространстве, часто вместе с рудной минерализацией, т.е. могут рассматриваться как околорудные. Ширина их ореолов обычно не превышает первых сантиметров. Наличие в пределах золоторудных зон кварц—калийшпат—хлоритовых метасоматитов отмечается и в работе [73].

Зональность в калийшпат—анкеритовых метасоматитах проявлена крайне слабо. Размер чешуек биотита увеличивается от гнейса (0,2—0,7) к зальбандам (0,5—0,9 мм). Кварц метасоматически перераспределен, границы его приобрели реакционный характер по отношению к вмещающему субстрату. По микротрещинам метасоматически развиваются новообразованные минералы. При этом по направлению от гнейсов к жилке можно выделить следующие зоны: 1) кварц, олигоклаз, микроклин, биотит; 2) кварц, альбит, микроклин, биотит; 3) кварц, калийшпат, биотит (в том числе зеленый), флогопит, анкерит, пирит; 4) кварц, калийшпат, флогопит, анкерит, пирит; 5) кварц, анкерит, пирит; 6) кварц. Рудная минерализация представлена рядом парагенезисов, включая самородное золото, и развивается во внутренних зонах (3—6).

Сульфидная и золоторудная минерализация на Восточно—Юрьевском месторождении чаще всего приурочена к экзо— и эндоконтактовым частям кварц—полевошпатовых и кварцевых жильно—метасоматических зон различного масштаба проявления, но обязательно катаклазированным. Опыт показывает, что становление природы рудных зон, несмотря на кажущуюся простоту, достаточно сложный процесс.

Основные рудные минералы на месторождении — самородное золото, пирит, пирротин, халькоперит, графит, арсенопирит, леллингит, сфалерит, серебро, галенит, блеклая руда, пентландит, марказит, самородный висмут и мальдонит. Содержание их в рудах изменяется от долей до первых процентов (в любом случае не более 3—5); самые распространенные из них, %: пирротин —

0,5–2,0; пирит — до 1,0; халькоперит — до 0,5; арсенопирит (+леллингит) — до 0,5; графит — до 0,2. остальные минералы встречаются значительно реже. К жильным (нерудным) кроме кварца и карбонатов (анкерита и кальцита) можно отнести любой из перечисленных выше минералов, жил и околожильных метасоматитов.

Изучение взаимоотношений этих минералов позволяет наметить предварительную схему последовательности минералообразования в рудах и выделить следующие минеральные парагенетические ассоциации (от ранних к поздним): 1) пирит—мельниковит, пирротин, халькопирит, графит (дорудная); 2) кварц, пирит, леллингит, арсенопирит, графит (рудная золотосодержащая); возможны две ассоциации — с леллингитом и арсенопиритом; 3) пирротин, халькопирит, пентландит, сфалерит (рудная золотосодержащая); 4) самородное золото, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклая руда, самородный висмут, мальдонит, анкерит (главная рудная); 5) марказит—пирит и (или) кварц, кальцит, пирит (пострудная). Рассмотрим краткую характеристику этих ассоциаций.

Пирит—(мельниковит)—пирротин—халькопиритовая ассоциация с графитом (дорудная) развита на месторождении весьма широко, значительно шире самых рудных зон. В ее состав иногда включается арсенопирит, хотя полной уверенности в том, что он относится именно к этой ассоциации, нет. Пространственно пирит—мельниковит и пирротин—халькопирит часто разобщены, в таких случаях можно говорить о двух дорудных ассоциациях. Пирит, марказит и пирротин с включениями халькопирита образуют тонкую вкрапленность. Размер зерен изменяется от 0,005 до 0,02 мм; «цепочки» их ориентированы согласно сланцеватости. Этими сульфидами, как правило, обогащены графитосодержащие гнейсы, в которых можно проследить связь сульфидов с графитом [91-95].

Дорудная ассоциация в процессе золотонакопления играет большую роль. По [8] в биотит—графитовых гнейсах, а именно с ними в основном связаны ранние сульфиды, установлено самое высокое среднее содержание золота (50,7 мг/т) среди пород чече-

леевской свиты (в биотитовых гнейсах оно составляет 5,5 мг/т). К интересным выводам приводит анализ данных тех же авторов о содержании золота в графите и пирротине. При пониженном содержании золота в породах ($\leq 0,02$ г/т) графит является важнейшим его концентратором (0,11—3,45 г/т, в среднем 63,5 фона, максимум — до 500); при повышенном (0,03— 0,44 г/т) — он по-прежнему остается минералом-концентратором. И хотя абсолютная концентрация золота в нем возрастает до 0,41—12,5 г/т, но относительная роль его несколько снижается (в среднем 32,4 фона, но не более 250). В породах с рудными концентрациями Au (от 0,64 до 10 г/т) графит перестает быть минералом-концентратором, он «отдает» Au (0,31—0,52 г/т или 0,8—2,03 фона). Что касается пирротина, то в породах с низким содержанием Au ($< 0,01$ г/т) именно в нем, из сосуществующих сульфидов, накапливается этот элемент. В золотоносных породах (0,05—0,492 г/т) его содержание в пирротине снижается, тогда как роль пирита и особенно арсенопирита как концентраторов Au возрастает (табл. 2.8). Таким образом, если принять гипотезу метасоматической природы (но не обязательно) сульфидно-графитовой ассоциации, то именно в ней накапливаются первичные повышенные (по сравнению с кларковыми) концентрации золота в гнейсовой толще.

Кварц-пирит-арсенопиритовая + лаллингит ассоциация в полном объеме развита преимущественно в пределах рудных зон, но не с ней связано формирование промышленного золотого оруденения. По времени отложение этой ассоциации наиболее совпадает с гидротермально-метасоматическим окварцеванием второго акта и связанным с ним околожильным метасоматозом (калийшпат-анкерит-пиритовая ассоциация с флогопитом и другими слюдястыми минералами), возможно, следует непосредственно за ними. Ее следует относить к продуктивному этапу, в отличие от первой ассоциации. Сульфиды этой ассоциации развиваются, как правило, по периферии зон окварцевания, в общем, согласно с ними. Пирит морфологически образует изометричные зерна (часто дырчатые) и, что особенно характерно, метакристаллы гекса-, окта- и пентагондодекаэдрического габитуса.

**Таблица 2.8. Содержание золота в породе и монофракциях
сосуществующих сульфидов рудных зон, г/т**

Номер пробы	Порода	Пирит	Пирротин	Арсенопирит
1	Не обн.	0,012	41,0	—
2	«—»	0,25	5,80	3,4
3	0,007-0,02	<0,02	0,12	—
4	0,01	0,036	0,70	—
5	0,49	0,68	0,21	<0,5
6	0,05	2,00	1,50	—
7	0,06	2,80	<0,50	9,2
8	—	3,00	0,51	—
9	0,006-0,07	—	0,26	48,0
10	0,05-0,10	—	0,02	35,7

Примечание: Таблица составлена по материалам Л.М. Ганжи и др. [8]. Содержание золота в породах определено полуколичественным спектральным или химико-спектральным методами; в минералах — в основном инструментальным нейтронно-активационным, отчасти — химико-спектральным методами.

Размеры их разнообразны: от тысячных до первых десятых долей миллиметра (преобладают 0,02—0,05). Арсенопирит встречается реже, но всегда в виде призматических метакристалликов (от тысячных долей до 0,02 мм) или в виде их скоплений. Лелленгит относительно редок и почти всегда встречается среди тонкокристаллического арсенопирита в виде более крупных (до 0,2 мм) кристаллов. Взаимоотношения этих двух минералов не вполне ясны. Можно предположить, что леллингит образуется при перекристаллизации арсенопирита. В.В. Шехоткин и другие исследователи полагают, что на Восточно—Юрьевском месторождении, как и на Клинецовском, арсенопирит обрастает леллингитом, т. е. является более поздним [95-100]. К этой же ассоциации с некоторой долей условности авторы [95-102] отнесли и графит, который почти постоянно имеется в рудах (также в крайних частях участков окварцевания) в виде укрупненных чешуек,

гнезд или микропрожилок. Метасоматический (переотложенный) характер этого графита не вызывает сомнений.

Химический состав минералов данной ассоциации приведен в табл. 2.9 [1–6, 101–102]. К характерным примесям в этих минералах можно отнести Ni и Co; в пирите и арсенопирите, кроме того, есть Au. Особенно интересны результаты исследования арсенопирита, концентрация Au в котором отчетливо коррелируется (зависимость прямая) с содержанием его во вмещающих породах и рудах. Он может рассматриваться как индикатор золотоносности рудных зон, то же, хотя и в меньшей степени, можно сказать о пирите [101–102].

Пирротин–халькопиритовая ассоциация с пентландитом и сфалеритом развита в тех же границах, что и предыдущая, но количественно преобладает. По времени и условиям минералоотложения они близки между собой. Активизация хрупких деформаций вроде бы не разделяет эти ассоциации, но степень идиоморфизма пирротина и халькопирита ниже, чем пирита и арсенопирита. Кроме того, наблюдается корродирование кристаллического пирита пирротинном и халькопиритом, что свидетельствует о нарушении минеральных равновесий и позволяет выделить пирротин и халькопирит в самостоятельную и более позднюю ассоциацию. Минералы этой ассоциации часто развиваются по периферии зон окварцевания, совместно с пиритом и арсенопиритом, но иногда они пространственно обособляются от последних, смещаясь по направлению к центру зон. Морфологически они образуют мелкую (от тысячных до сотых долей миллиметра) и крупную (до 0,2–0,5 мм) вкрапленность золота, гнезда и прожилки. Чаще всего в сростках наблюдаются структуры распада твердых растворов: пламенивидная (пирротин–пентландит), эмульсионная или взаимных границ (пирротин–халькопирит–сфалерит).

Нередко пирротин и халькопирит встречаются в виде самостоятельных зерен или их скоплений. Химический состав пирротина и халькопирита, относящихся к этой ассоциации, приведен в табл. 2.9 (ан. 7–9). В них выявлено повышенное содержание As, Ag, Ni и Au. Приведенные данные о месте пирротина и

**Таблица 2.9. Химический состав минералов
(по данным микрозондового анализа), %**

Эле- мент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	47,40	37,71	38,80	39,10	28,66	29,61	62,70	60,83	30,16
Ni	0,003	0,02	0,14	0,08	0,51	0,013	0,10	0,18	0,00
Co	0,01	0,07	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,03
Cu	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	33,30
Ag	0,02	0,05	0,03	0,05	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Au	0,06	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,09	0,02
As	0,09	43,72	41,21	41,60	69,57	68,36	0,18	0,19	0,65
Bi	0,00	0,04	—	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
S	52,80	18,10	17,10	17,80	1,35	1,52	37,05	38,78	35,80
Te	0,00	0,03	0,00	—	0,02	0,04	0,01	0,02	0,00
Pb	0,00	—	0,01	—	0,00	—	0,00	0,00	0,00
Σ	99,86	100,61	97,30	98,64	100,18	99,69	100,10	100,02	100,10

Примечание: Минерал – пирит (рудная зона); 2-4 – арсенопирит; 5,6 – лелингит; 7,8 – пирротин (рудная зона); 9 – халькопирит (прожилки). Таблица составлена по данным [1–6, 101–102].

халькопирита в схеме минералообразования месторождения хорошо согласуются с результатами минералографических исследований А.И. Коваль, которая выделила три генерации пирротина и две – халькопирита, последний представлен тремя морфологическими разновидностями. По ее мнению, ассоциация пирротина–I с халькопиритом–I – дорудная; пирротина–II и халькопирита–II (как ассоциирующего с пирротинном–II, так и образующего самостоятельную вкрапленность) – сингенетична рудному процессу; пирротина–III и микропрожилков ассоциирующего с ним халькопирита – более поздняя, но развитая только в пределах рудных зон (1, 3 и 4–ю ассоциации) [96-100].

Главная рудная ассоциация, в которую кроме самородного золота входят халькопирит, сфалерит, пирротин, галенит, блеклая руда, самородный висмут и мальдонит, развита весьма

локально, как правило, в эндо— и экзоконтактах кварц—полевошпатовых и кварцевых прожилок. В ней в отличие от других ассоциаций продуктивного этапа формирование минералов связано с активизацией хрупких деформаций, проявленных исключительно на микроуровне, т.е. с микротрещинками [99]. Несмотря на чрезвычайно малые размеры минеральных обособлений, степень индивидуализации их достаточно высока. Почти все они наряду со сростками образуют и самостоятельные индивиды. Размеры минеральных обособлений этой ассоциации обычно составляют тысячные доли миллиметра (редко до 0,05 мм). Более крупные обособления относятся скорее к экзотическим. Морфологически они образуют тонкую вкрапленность, мелкие микропрожилки.

Самородное золото чаще всего связано с кварцем, нередко с крупнопластинчатым биотитом и значительно реже с такими более ранними сульфидами, как пирит и пирротин, а в единичных случаях с ранними арсенопиритом, леллингитом. Однако детальные исследования таких участков показали, что самородное золото в них редко образует моновыделения без минералов—спутников, развивающихся в этих же микроучастках и по этим же микронарушениям. В главной рудной ассоциации самородное золото встречается как в виде самостоятельных выделений размером от 0,001—0,005 до 0,01—0,07 мм и очень редко до 0,1—1,0 мм и более, т.е. без срастания, так и в виде сростков. Среди последних установлены следующие: золото + блеклая руда + сфалерит + самородный висмут, золото + самородный висмут + мальдонит, золото + блеклая руда + галенит, золото + самородный висмут, золото + мальдонит, золото + блеклая руда и др. Все эти минералы—спутники (за исключением мальдонита) могут образовывать сростки или самостоятельные выделения и без самородного золота. Последнее распределено в рудах крайне неравномерно, размеры золотинок варьируют очень широко. Так, в [102] выделено три класса золотинок по их крупности, мм: < 0,005 (60—100); 0,005—0,01 (15—20); 0,01—0,05 (10—20 %). Более крупные (до 0,7—1,5 мм) крайне редки. Форма золотинок изометричная, неправильная, пластинчатая, каплевидная или крючкова-

тая. Пробность золота, как правило, высокая — 930–980 (данные Ю.П. Шестакова и др.). Из элементов–примесей кроме Ag содержатся Bi, Fe, Hg, Te и As (табл.2.4). Кроме того, А.А. Вальтер отмечает наличие в этой ассоциации низкопробного золота с повышенным содержанием Ag (до 10%) и Bi (до 11,7 %). По результатам анализа технологических проб (данные П.И. Андреева) выход из руд свободного золота достигает 60; варьируя технологией выход золота можно довести до 80 %. С сульфидами связана относительно небольшая часть золота (в одной из проб — 13 %).

Пострудные ассоциации развиты ограниченно. К ним относятся редкие и мелкие кальцит–кварцевые прожилки, иногда с пиритом, а также марказит–пиритовая минерализация, развивающаяся по ассоциации продуктивного этапа. Поздний возраст марказит–пиритовой ассоциации, по нашим наблюдениям, легко установить. Марказит интенсивно, хотя и неравномерно, замещает пирротин третьей ассоциации, причем морфологически он не похож на экзогенную разновидность. Пирит «растаскивается» по микротрещинам позднего катаклаза в виде дендритообразных выделений. Фактически на этом процесс формирования Восточно–Юрьевского месторождения золота завершается.

Вывод о многоактности процесса формирования зон окварцевания на месторождении, а также различный уровень накопления Au в разных генерациях кварца отчетливо подтверждается при сопоставлении температуры формирования его мольной CO_2 во флюидах в этом минерале и содержания Au в образцах. Оба тренда в этих координатах показывают плавное снижение температуры флюидов (на 30–40 °C) и увеличение в них мольной доли CO_2 . Одновременно происходит прогрессивное накопление Au.

Возраст оруднения. На Восточно–Юрьевском месторождении возраст формирования оруднения, определенный Д.Н. Щербаком по изотопно–свинцовым соотношениям в галените главной рудной ассоциации, составляет 2000 ± 200 млн. лет. Такой же возраст у золото–кварц–сульфидного оруднения

Кировоградского блока (2000 ± 80 млн. лет), определенный Н.Г. Сыромятниковым и др. [8] изохронным изотопно–свинцовым методом по пириту и арсенопириту.

Предварительные генетические выводы и аналогии.

Приведенные данные могут служить основой для создания геолого–генетической модели месторождения, но требуют уточнения с проведением дополнительных исследований как состава, внутренней структуры и метасоматических преобразований рудовмещающей толщи, так и закономерностей эволюции собственно рудного, процесса, особенно на глубину. Тем не менее, на основе полученных данных построена модель первичного накопления золота в процессе формирования в раннем протерозое терригенных флишоидных толщ, обогащенных органическим углеродом, и последующей их многократной регенерацией. Последняя может быть обусловлена региональным метаморфизмом в условиях высокой амфиболитовой фации, последующей гранитизацией, многократным и разнообразным метасоматическим изменением пород (до– или синметаморфическим, сингранитизационным и постметаморфическим) и, наконец, привести к образованию собственно золото–сульфидно–кварцевой минерализации. Все указанные процессы сопровождались перераспределением золота и других металлов на основе включения электрохимических процессов переноса золота, серебра и других металлов. Причем, в этом случае дорудные этапы играли подготовительную роль в создании структурно–литологической основы, которая по сочетанию критериев оказалась наиболее благоприятной для формирования рудообразующей системы, и способствовавшей возрастанию общей фоновой концентрации золота во вмещающих породах.

На рудном этапе золото и другие металлы были вовлечены в длительно функционирующую рудообразующую систему, судя по приведенным данным с электрохимическими реакциями перевода их в гидротермально–метасоматические. Рудообразующая система развивалась многостадийно с отложением гидротермально–метасоматического кварца и образованием околорудных метасоматитов кварц–калийшпат–анкерит–слюдистого

состава, а также сульфидной и золоторудной минерализации. При этом накопление промышленных концентраций видимого золота произошло главным образом на заключительной стадии электрохимического процесса. Минералообразование, судя по термобарогеохимическим и изотопным данным, протекало в температурном интервале от 450 до 100 °С, причем формирование продуктивных золоторудных ассоциаций происходило из растворов, содержащих хлориды Na и Ca, при температуре 260–370 °С и повышенной концентрацией газовых составляющих N, CO, CH₄, C₂H₆ и H₂S. Основным источником основного вещества – золота, в том числе рудного, служили породы рудовмещающей толщи, а рудообразующих флюидов – метеорная вода. Наличие глубинного вещества (S, C, H₂O) не установлено. Энергетически процесс формирования месторождения, по-видимому, связан с внедрением кировоградских гранитоидов.

Вопрос об аналогах месторождения является важнейшим. По мнению Д.С. Гурского и др. [96–99], Восточно–Юрьевское, а также Клинцовское можно выделить в самостоятельный новый (клинцовский) тип золоторудных месторождений, связанный с гранитоидно–метатерригенными комплексами протоплатформенных геоблоков нижнего протерозоя. К этому типу они справедливо, на наш взгляд, относят по ряду признаков месторождения Майское (УЩ) и Хоумстейк (Северная Америка). Интересной также является параллелизация метатерригенных образований ингуло–ингулецкой серии УКЩ с золотоносными метатерригенными флишоидными породами ряда регионов мира, в частности Западно–Африканского кратона [7]. Возможно, именно аналогия месторождений клинцовского типа с золотоносным флишем различных регионов мира позволяет надеяться на увеличение перспектив золотоносности этой части УКЩ.

Схематическая карта юго–западной части УКЩ с элементами тектоники и палеогеодинамики, составленная Г.Х. Димитровым [61–64] приведена на рис. 2.21. На карте нанесены также месторождения золота и благородных металлов. Показано, что с массивами ультраосновных пород связаны месторождения сили-

катных никелевых руд, руд кобальта, хромитов, рудопроявления золота до 3,8 г Au/т, платины, палладия, молибдена, скандия. На карте показаны также массивы железорудных месторождений, которым сопутствуют золото, серебро, платиноиды и редкие металлы.

Исследования, проведенные в работах [27, 67] показали, что некоторые золотоносные месторождения Побужья относятся к рассыпному типу. Обнаружены крупные (1,6×0,7 мм) пластинчатые частицы золота и их сростки, а также выделения золота в виде угловатых зерен, чешуйчатых, дендритовидных, цепочковидных, волосковидных частиц и др. Установлено, что в крупных зернах содержание золота составляет 98,2–99,0 %, серебра – до 1,7 %, меди – следы; в мелких зернах Au – 99,2 %. Ag – 0,8 %. Такие руды, как будет показано ниже, легко поддаются гравитационному обогащению с получением богатых золотосодержащих концентратов.

В Побужском районе УКЩ в Белоцерковско–Одесской гнейсо–гранулитовой зоне, а также в западной части УКЩ обнаружено видимое тонкодисперсное золото и серебро [68, 70, 71]. Запасы золота в рудах Побужья относятся к достоверным рудным запасам (категориям С₁ и С₂) [61]. В Русавско–Сорокском регионе Побужья в кристаллическом фундаменте УКЩ обнаружены повышенные концентрации следующих элементов (%): свинца до 9, цинка – 1,0, кобальта, ванадия по 0,03, молибдена от 0,03 до 1,0, олова до 0,1, а серебра 10 г/т и выше. В скарновых образованиях выявлена олово–вольфрам–бериллиевая ассоциация, представляющая промышленный интерес. Содержание золота в золоторудном регионе по данным спектроскопического анализа составляет от 0,3 до 3,8 г/т.

Золоторудная минерализация среднего Побужья, включающего восточную часть Днестровско–Бугского архейского кратона УКЩ, рассмотрена в работе [72]. Показано, что по структурной аналогии и пестроте породных ассоциаций здесь в полях гранитоидов выделяются разломы, в разрезах которых находятся базит–ультрабазиты, высококремнистые, глиноземистые и карбонатные породы, претерпевшие различные превращения под

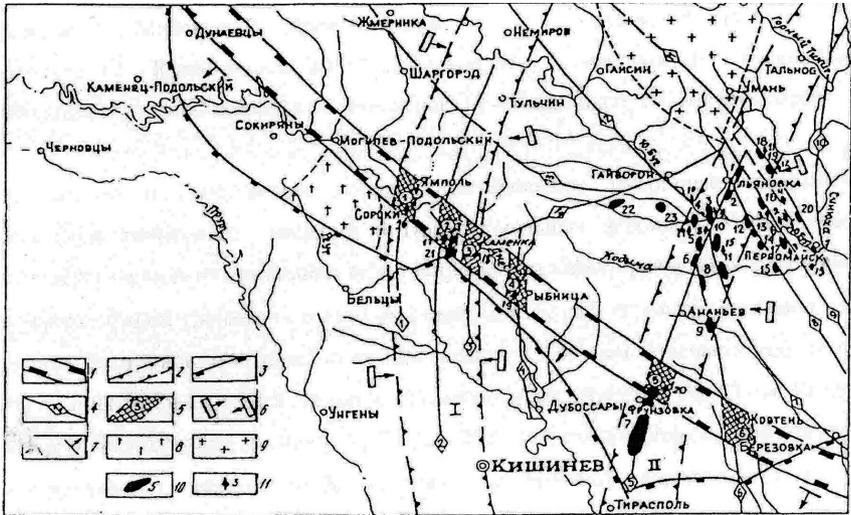


Рис. 2.21. Схематическая карта юго-западной части УКЩ с элементами тектоники и палеогеодинамики по Г.Х. Димитрову [63, 64]: 1 – Днестровский рифей–вендский палеорифт; 2 – раннепротерозойские рифтовые зоны: I – Немировско–Воронковско–Страшенская, II – Трактимировско–Ядловско–Тальновско–Фрунзовская; 3 – юго(западная граница УРЩ (условная); 4 – региональные разломы (цифры в ромбиках): 1 – Сорковский, 2 – Воронковско–Страшенский, 3 – Каменкский, 4 – Рыбницкий, 5 – Фрунзовско(Арцызский, 6 – Одесский, 7 – Гвоздавский, 8 – Владивский, 9 – Лозоватско–Тарнавский, 10 – Первомайский, 11 – Христиновско–Голованевский, 12 – Хмельницко–Ладыжинский, 13 – Бершадский, 14 – Гайворонский); 15 – узлы пересечения раннепротерозойских рифтовых зон Днестровским палеорифтом (цифры в кружках): 1 – Русаво–Сорковский, 2 – Воронковско–Косницкий, 3 – Каменкский, 4 – Рыбницкий, 5 – Фрунзовский, 6 – Жовтневый; 6 – направление тангенциальных сил сжатия–скручивания в нижнем протерозое; 7 – направление тангенциальных сил растяжения в рифее–венде; 8 – Реутский (Молдовский) массив ранаквизидных гранитов; 9 – Уманский массив гранитов; 10 – железорудные месторождения и рудопроявления (цифры на схеме): 1 – Ульяновское, 2 – Шамраевское, 3 – Чемырпольское, 4 – Савранское, 5 – Байбузовское, 6 – Байталинское, 7 – Фрунзовское, 8 – Бакшинско–Капустянское, 9 – Ананьевское, 10 – Палянецкое, 11 – Гвоздавское, 12 – Богдановское, 13 – Вильшанское, 14 – Слюсаревское, 15 – Любашевское, 16 – Молдовское, 17 – Тарнаватско–Секретарское, 18 – Голованевское, 19 – Емиловское, 20 – Лещевское, 21 – Воронковско–Косницкое, 22 – Лесническое, 23 – Бандуровское; золотые и редкометалльные рудопроявления (цифры на схеме): 1 – Кумаровское, 2 – Тарнаватское, 3 – Демовярское и Восточно–Люшиневатское, 4 – Липовеньковское, 5 – Капитоновское, 6 – Деренохинское, 7 – Чаусовское, 8 – Майское, 9 – Чемырпольское, 10 – Завальевское, 11 – Голованевское, 12 – Емиловское, 13 – Крыжковское, 14 – Савранское, 15 – Палянецкое, 16 – Русаво–Сорокское, 17 – Воронковско–Косницкое, 18 – Каменкское, 19 – Рыбницкое, 20 – Фрунзовское.

воздействием температур, давлений и гидротермальных флюидов. Установлено, что в рудных пересечениях по скважинам содержание золота характеризуется высокой дисперсией — от бедных (более грамма на тонну) до сверхбогатых (1,5 кг Au/т). Золотины из рудного материала Восточной площади, имеющие размер 0,1–0,5 мм отвечают высокомедистому золоту (Au — 82,6; Cu — 16,4 %) и золоту с примесью меди (Au — 95,3; Cu — 3,7 %). Встречается в рудах аргентокупроаурит (Au — 66,9; Ag — 7,6; Cu — 25,2 %) и самородное серебро. Интересно, что в полевошпатных метасоматитах—пертозитах с большой вкрапленностью сульфидов обнаружены аномально высокие содержания химически чистого серебра, достигающие 1,0–2,0 кг Ag/т [59], в пирите — самородное золото и самородный висмут, а в самородном теллуре — кавалерит, сплав золота электрум и самородное золото [73].

Золото Северо—Савранского рудопроявления среднего Побужья, встречающееся в арсенопирите содержит 86 % Au и 12 % примеси Ag. В месте с тем золотины, обнаруженные в осадочном чехле отвечают высшей пробе (99,3–99,8 % Au). Сопутствующими примесями являются висмут и серебро. В коренных гранитоидах обнаружен самородный висмут с примесью серебра (0,06 %) и сурьмы (0,05 %).

По данным [69, 72, 73] Среднее Побужье, как и Среднее Приднепровье, относится к раннедокембрийскому гранит—зеленокаменному региону, и поэтому, как следует из мирового опыта, является высокоперспективным по рудному золоту, что подтверждают последние данные по Майскому месторождению [69, 73, 74].

Особое место среди золотоносных месторождений, как отмечалось выше, занимают зеленокаменные формации Среднего Приднепровья на УКЩ. К наиболее значительным по размерам фрагментам золотокаменных поясов Среднего Приднепровья относятся — Верховцевский, Сурский, Чертомлыкский, Конский, Белозерский и др., содержащие железистые кварциты, пиротины, сульфиды, которым присуща золотая минерализация. В этих минералах обнаруживаются многочисленные выделения самородного золота размером от 0.01 до 1.5–2 мм. Встречаются отдельные жгутообразные выделения разме-

ром до 3–5 мм, что характерно для богатых месторождений золота. В рудных телах отмечены повышенные содержания молибдена и мышьяка, иттрия, а также обнаружена урановая минерализация.

Для месторождений Днепропетровской и Запорожской областей в Приднепровской провинции характерны жильные и минерализованные зоны золото–сульфидно–кварцевых руд в зеленокаменных комплексах протоавгеосинклиналей. На долю этих геологических образований планеты приходится 87 % общей мировой добычи золота и 75 % их запасов. Месторождения золота в зеленокаменных поясах составляют 18 % (14000 т) добычи и 21 % (32000 т) запасов золота в странах мира [60]. Ширина отдельных фрагментов зеленокаменных поясов, имеющих в Среднеднепровском блоке УКЩ и в Побужье на Юго–Западном склоне Украинского щита (Кировоградская обл.) составляет от 1–10 до 15–20 км, а длина 40–60 км. Эти фрагменты имеют средние размеры, характерные для золотоносных областей с бессистемно расположенными поясами в Родезийском, Центрально–Африканском и других регионах. Платиноиды на УКЩ сосредоточены также в ультрабазитах Среднего Побужья, в которых содержание платиноидов составляет 0,40 %, никеля 0,35 % и магния 43 % [75]. Перспективные ресурсы магнийсодержащих руд и платиноидов составляют 546 млн. т.

Подольская провинция VIII включает Приднестровскую МГЗ и Могилев–Подольский золоторудоносный район. В этой провинции выявлено пять месторождений и рудопроявлений самородного золота. Приднестровская МГЗ вытянута в северо–западном направлении в виде полосы протяженностью 300 км и шириной 25–30 км. Особенностью данной провинции является наличие в месторождениях (Карповском, Ямпольском, Ружинско–Белиловском, Выщикоусах, Ладигинском) минералов флюорита, сульфидов меди, свинца, цинка, ртути (киновари), золота, серебра, олова, вольфрама и лития (куксит, донбассит) в отложениях венда, а также в породах УКЩ. В аллювиальных отложениях р. Днестр и ее притоках широко распространены золотоносные россыпи. Мощность аллювия Днестра до 20 м, а

притоков до 2–5 м. Золото аллювия Днестра представлено в виде неокатанных зерен, дендритов, пластинок, шариков с размерами 0,1–2 мм. О высокой золотоносности аллювия Днестра свидетельствуют находки до 40 знаков золота на шлиховую пробу. В шлихах золото встречается в ассоциации с галенитом, сфалеритом, халькопиритом, киноварью и реальгаром [33].

Белоцерковская провинция IX включает два месторождения золота – Володарское и Внуковское. Геологические исследования провинции относительно золотоносности проведены слабо. Наличие фрагментов зеленокаменных поясов, среди тектоно-термально переработанных гранитоидных архейских комплексов [33], свидетельствует о высоких перспективах золотоносности недр провинции. Действительно, в долине р. Рось между г. Ракитино и Богуславом обнаружено самородное золото в аллювии кристаллических пород.

Голованевская провинция X, расположенная в Среднем Побужье, имеет Тальновскую МГЗ, три золоторудных поля – Савранское, Хашевато–Завальевское и Капитоновское, а также 19 месторождений самородного золота. В работе [69] показано, что особенно перспективным оруднением, содержащим благородные металлы, представляется Савранское рудное поле (см. поз. 14 на табл. 2.2), к которому приурочено Майское месторождение золота (см. поз. 8 на рис. 2.8) и целый ряд перспективных золотопроявлений (см. рис. 2.8). Савранское рудное поле (СРП) охватывает площадь, ограниченную с востока Врэдиевским глубинным разломом от Голованевского блока.

Кировоградская провинция XI – одна из крупных золоторудных регионов на УКЩ. Кировоградская провинция содержит три МГЗ – Первомайско–Трактемировскую, Звенигородско–Анновскую и Кировоградскую, 6 рудных полей и 42 месторождения золота, серебра и сопутствующих цветных металлов. Хорошо известные месторождения золота на Кировоградской МГЗ следующие: Клинцы, Юрьевское, Дачное, Шахтное, Калиновское, Сасовское. В геологическом плане основу рудных тел составляют граниты, габброиды, плагисклавовые гнейсы и кристаллические сланцы амфиболитового и гранулитового осад-

конакопления чечелеевской свиты или флишоидной метаграувакковой формации. Рудные поля месторождения Клиницы и Юрьевского имеют тектоно–метасоматическую природу с железом–магнезиально–кальциевым (2,40–2,20 млрд. лет до н. э.) и щелочным (2,00–1,90 млрд лет до н. э.) метасоматозом. Золотое оруднение в Кировоградской МГЗ Клинцовско–Коневского рудного поля приурочено к экзоконтактным границам массивов, которые относятся в основном к глубоко залегающим докембрийским зеленокаменным формациям (поясам) с запасами золота, которые, в зависимости от площади месторождения, составляют сотни и тысячи тонн.

Западно-Ингулецкая провинция XII включает Петрово–Балаховское рудное поле и 4 месторождения и рудопроявления золота в коре выветривания и в кристаллических породах. В графит–биотитовых гнейсах и их коре выветривания в районе с. Петрово золото концентрируется до значения $\geq 0,4$ г/т; серебро ≥ 5 г/т), а в пределах Балаховского графитового месторождения содержание серебра составляет до 30 г/т, а золота $\geq 0,6$ г/т.

Криворожско-Кременчугская провинция XIII включает Мураховское рудное поле и 14 месторождений и рудопроявлений. Обнаружены следующие типы золоторудной минерализации: золото в зонах сульфатизации, золото в железистых кварцитах, конгломератах и черных сланцах. Для Криворожского месторождения характерны золотоносные конгломераты и железистые кварциты в нижнепротерозойском протоплатформенном комплексе. Золото концентрируется при обогащении железных руд в шламах горно–обогачительных комбинатов (ГОК). Некоторые данные Института минеральных ресурсов (ИМР, Севастополь) и Кировоградского геолого–разведовательного института (КГРИ) о содержании золота в шламохранилищах ГОК'ов Кривбасса, приведены в таблице 2.10.

Категория ресурсов по золоту – P_2 и P_3 . Попытки использовать известные технологии обогащения для извлечения золота из железорудных шламов с получением золотоносных концентратов не дали приемлемых результатов (получено 4,75–8,0 % золота от исходного). Поэтому прогнозные ресурсы с учетом достиг-

**Таблица 2.10. Прогнозные ресурсы золота
в шлаохранилищах Кривбасса**

№ п/п	Наименование шламо-хранилища	Запасы шламов по состоянию на 1.01.92 млн.т.	Содержание Au в пробах, г/т	Суммарное содержание золота в шламах, т*	Выход концентрата, %	Категории ресурсов по золоту	Ресурсы золота в шламо-хранилищах, т	Извлечение золота из концентрата	Прогнозные ресурсы золота с учетом извлечения, т.	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	ЦГОКа	380	1,0	380,0	7,6	P ₂	28,9	95	361,0	А
2	СевГОК	595	3,66	2177,7	8,0	P ₂	174,2	90	1960,0	Б
3	ЮГОК	570	9,05	5158,5	5,0	P ₃	257,9	90	4643,0	В
4	ИнГОК	485	10,3	4995,5	4,75	P ₂	237,2	90	4496,0	В
5	НКГОК	382	14,5	5539,0	5,89	P ₃	326,2	90	4989,0	В
				—						В
	т—сумм. золота, т			18250,7					16449,0	

А – По данным ИМР г. Симферополь;

Б – По данным КГРИ (Легедза В.Я.); В – По данным КГРИ (Легедза В.Я.);

т – суммарное содержание золота, тонны;

•) Наши расчетные данные

нутого извлечения, приведенные в табл. 2.10, изменяются в широких пределах – от 28,9 до 326,2 т. Реальное же содержание золота в шламохранилищах составляет 380–5539,0 т. Анализы шламов ГОК выполнены с большой тщательностью ведущими научными сотрудниками ИМР и КГРИ. Суммарное содержание золота в шламах обогатительных комбинатов Криворожья составляет 18250,7 т золота [1].

Из приведенных данных можно сделать однозначный вывод, что золото сопутствует железным рудам Криворожья. Об этом свидетельствует и генезис железных руд с золото–арсенипирит–халькопирит–пирротин минерализацией в целом и железных руд Криворожья, в частности, с сопутствующими минера-

лами полиметаллов, в которых главная масса промышленного золота ассоциирована с сульфидными, мышьяксодержащими, другими минералами и сконцентрирована в метаморфических породах амфиболитовой фации метаморфизма [76]. Поэтому в регионе Криворожья потенциально могут быть обнаружены на больших глубинах богатые золотом рудообразования. Об этом также свидетельствуют данные авторов работы [85], посвященной проблеме попутного извлечения золота из железных руд Кузбасса, а также железистых кварцитов [86]. Авторами работы [86] показано, что железным рудам различных формаций сопутствуют редкие (Ge), благородные (Ag, Pt, Au), цветные и легкие (Cu, Zn, Ti, V, Mg, Li), а также тяжелые (Ni, Co) металлы. Поскольку Кривбасс располагает огромными запасами железных руд, то "при значительных темпах их освоения ... можно существенно расширить свои ресурсы золота за счет комплексного использования железных руд". По [86] в настоящее время доказана возможность использования отходов обогащения железных руд в качестве нового нетрадиционного источника золота и некоторых редких и дефицитных металлов. Аналогом Кривбасса может служить железорудное месторождение компании Cia Vale do Rio Doce, на территории которого обнаружено крупнейшее месторождение золота [87]. Месторождение золота уходит на глубину 430–1500 м. Запасы золота оцениваются в 900 т. В настоящее время уже в Канаде, Японии, Австралии реализованы технологии попутного извлечения золота из железных руд на стадии их обогащения или при металлургическом переделе.

Следует отметить, что многим железорудным месторождениям мира сопутствуют благородные металлы. Следующим примером может служить Кузбасс [85]. Только в железных рудах Кузбасского месторождения, поступающих на Мундыбашскую обогатительную фабрику, среднее содержание золота составляло 1,2–2,2 г/т. Только в 1983 г. Кузбасским рудником было извлечено из недр и рассеяно порядка двух тонн золота. Таких же месторождений руд в Кривбассе сотни. В железорудных месторождениях Кузбасса выявлены обширные тела комплексных золото–серебро–железных руд со средним содержанием золота

от 1,3 до 19 г/т и серебра от 5 до 40 г/т. По прогнозным оценкам специалистов в железных рудах Кузбасса находятся тысячи и сотни тонн золота и десятки тысяч тонн серебра. По данным [85] из железных руд и продуктов рентабельно извлекать золото даже при его содержании 0,1–0,2 г/т и менее. При организации попутного извлечения золота на действующих железорудных предприятиях, а также при переработке хвостов обогатительных фабрик затраты на добычу руд и их измельчение, составляющие 80–90 % всех затрат производства, окуплены основной продукцией предприятия. Поэтому особенно перспективно попутное извлечение золота из переделов железных руд методом гравитационного обогащения (см. главу 4).

Кривбасс в геолого–тектоническом отношении приурочен к Криворожско–Кременчугскому шовному прогибу – синклиналию, унаследовавшему архейские вулканогенные осадочные породы, которые перекрыты нижнепротерозойской метаосадочной формацией. На границе контакта с протерозойскими породами, на их фундаменте и на некоторых открытых площадях развита древняя кора выветривания амфиболитов и гранитоидов, что привело к обогащению их продуктов золотом. Железорудные породы рассечены жильными образованиями, тектоническими трещинами и зонами карбонизации, серитизации, альбитизации, окварцевания и сульфидизации. Сульфидная минерализация представлена пиритом, пирротином, борнитом, халькозином, халькопиритом, галенитом, сфалеритом и др. Выявленное Западно–Ингулецкое рудопроявление золота сопутствует метаморфизованным осадочным породам, простирающимся параллельно Криворожско–Кременчугской провинции, на территории которой выявлено, как отмечалось выше, 14 золоторудных месторождений и рудопроявлений. Исследования показали, что содержание золота в пирите в зоне сульфидизации составляет от 0,06 до 2,6 г/т, а в сульфидизированной золотоносной зоне цементации в линейной коре выветривания позднего этапа среднее содержание золота 0,7 г/т, а максимальное – 12 г/т. В кварцевых мелкогалечных конгломератах с сульфидизированными породами, которые "развиты в виде маломощных слоев почти на

всем протяжении Кривбасса" россыпная золотоносность составляет 2,4 г Au/т. В железных рудах рудника "Ингулец" содержание золота составляет 0,35 г/т, в рудах рудника "Фрунзе" – 0,7 г/т, в кварц–карбонатных жилах с сульфидами ЮГОК'а – 1,55 г/т, а в сланцах с повышенным содержанием углеродистого вещества и сульфидов Ингулецкого рудника содержание золота составляет до 2 г/т. Содержание золота в зоне гипергенной сульфидной минерализации Ингулецкого рудника составляет от 1 до 7,1 г/т [86]. Пробность самородного золота железорудного бассейна зависит от природы руд. Золото Саксаганских гранитов и метабазитов и их кор выветривания имеет пробность 740–1000. Золото кварц–карбонат–сульфидных жил ЮГОК'а имеет пробность 850–870, а Ингулецкие магматиты вторичной сульфидизации – 700–820.

Приведенные данные в таблице 2.10 свидетельствуют, что железные руды содержат промышленные содержания золота и могут быть использованы для его добычи как сопутствующего металла из шламов ГОК'ов и продуктов передела. Для реализации процессов извлечения золота из железорудного сырья необходимы новые технологии. Стоимость добываемого "железорудного золота", равного 16449,0 тонн (см. таблицу 2.10) может быть выше стоимости основного компонента (железной руды). Эффективность золотодобычи может быть увеличена при добыче серебра, платины и платиноидов, которые сопутствуют золоту, но поведение которых, к сожалению, практически не исследовано.

Приднепровская провинция XIV – одна из наиболее крупных золоторудоносных регионов на УКЩ. Приднепровская провинция включает две МГЗ – Верховцево–Сурско–Чертомлинскую и Конско–Белозерскую, 4 рудных района и 44 месторождения и рудопроявления золота. Только на Приднепровскую и Кировоградскую золотоносные провинции приходится более половины месторождений золота УКЩ (см. табл. 2.2).

В Приднепровье рудопроявление Балка Золотая, расположенное в южной части Сурской синклинальной структуры, представлено золотоносными серебросодержащими зонами

прожилково—вкрапленной минерализации, локализованными в докембрийских толщах — зеленых сланцах, амфиболитах и др. [88]. Среди рудных минералов указанных зон доминирует пирит (около 90 %), а такие минералы как халькопирит, пирротин, магнетит, ильменит, сфалерит, молибденит, галенит, гессит, теллуриды никеля и висмута, самородное золото и серебро имеют подчиненное значение. Установлено, что макро— и микроскопическое золото представляет собой самостоятельные выделения, тонкие просечки, сростки с пиритом и теллуридами серебра, никеля и висмута. На рис. 2.22 приведены микрофотографии золота в кварцевом прожилке, секущем породу серицит—карбонат—плаггиоклаз—кварцевого состава рудопроявления Балка Золотая [88]. Поперечный размер гнезда 1.5×0.5 см, максимальный размер золотинок в нем 250 мкм. Диаметр исследованного кварцевого прожилка в гнезде не более 0,5 мм, в котором обнаружена вкрапленность золотинок различных геометрических форм. На всех золотинок просматривается внешняя отчетливая кайма, обогащенная серебром до 44,60 % Ag, и внутренняя более высокопробная часть зерна, центральная часть которого по данным микрозондового анализа на установке "Камебакс" содержит 93,18 % Au и 6,82 % Ag. Следовательно, такие месторождения золота как Балка Широкая, Кировское, Чкаловское, расположенные в Чертомликском рудоносном районе Приднепровской провинции (XIV) находятся в регионе гранит—зеленокаменных поясов I и II генерации архейских кратонов. В Сурском рудоносном районе той же провинции находятся такие известные золото— и серебрянорудоносные месторождения как Балка Золотая, Южное, Сергеевское и др. (см. табл. 2.2 и рис. 2.5).

Длина гранит—зеленокаменных поясов, на которых расположены вышеприведенные месторождения, составляет 30 и 40 км при ширине около 15 и 20 км соответственно. Основными минералами гранит—зеленокаменного пояса серебра и висмута, сульфиды свинца, железа, цинка, ртути, кобальта и мышьяка. По [89-92] в рудопроявлении месторождения Балка Широкая наиболее распространен золото—сульфидно—железистый тип руд с высоким содержанием сульфидов.

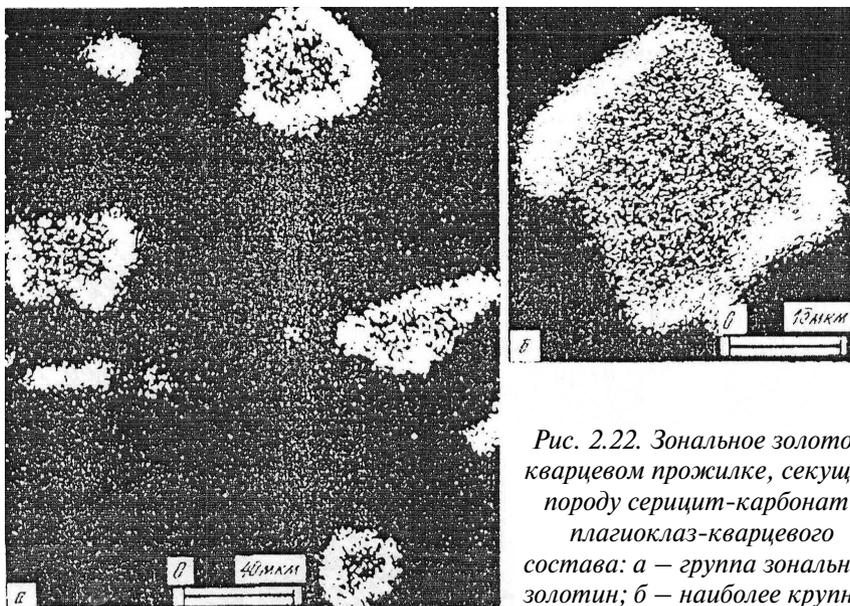


Рис. 2.22. Зональное золото в кварцевом прожилке, секущем породу серицит-карбонат-плагиоклаз-кварцевого состава: а – группа зональных золотинок; б – наиболее крупная

*из зональных золотинок: анишлиф, сканограммы в излучении AgL [80]
рудного, самородного и россыпного золота: жильные кварцевые, кварцево-арсенопиритные, кварцево-пиритные, медно-сульфидные руды, золотоносные жилы и др.*

Пробы самородного золота 926-971. Распределение золота в рудах весьма неравномерное и в отдельных пробах достигает 20-40 г/т. Причем, основным минералом-концентратором тонкодисперсного золота по данным [89-92] является пирит, в котором содержание золота составляет 4-2100 г/т. Повышенное содержание золота обнаружены и в других сульфидах, сульфосолях и магнетите. В золотометаллических рудах месторождения Балка Широкая в составе минералов обнаружены пирит, арсенопирит, пирротин, халькоперит, сульфосоли меди, свинца, серебра, а также самородное золото и серебро. Основными концентраторами золота являются: пирит > сфалерит > галенит > сульфосоли. Анализ научной литературы показывает, что весьма масштабное месторождение золота и серебра, под названием Балка

Широкая, размещено на площади Чертомлынской структуры в районе Криворожского бассейна (рис. 2.19).

Золотоносные железистые кварциты образуют здесь рудные тела шириной 20 м на участке длиной примерно 3,6 км. Следует отметить, что железорудный потенциал, состоящий из железистых кварцитов и богатых золотом руд, приуроченный к криворожской серии нижнего протерозоя УКЩ оценивается в 190,5 млрд. т [93].

Обосновывая наличие золота и редких металлов в железных рудах многие ученые пришли к выводу, что в процессе генезиса и протекания обменных процессов с флюидами высоких параметров в железных рудах концентрировались благородные и редкие металлы. Основу гранит–гнейсовых куполов составляют амфиболиты, силико–магнетитовые и сидерито–магнетитовые кварциты и различные сланцы: кварц–хлоритовые, кварц–биотитовые, тальковые и другие, чаще кислого состава. Сланцы составляют ядро синклинали мощностью более 1000 метров. Золоторудные проявления относятся к сульфидным и кварц–сульфидным минералам. Основные концентрации золота и серебра связаны с пирит–пирротиновой минерализацией и железистыми кварцитами (Балка Широкая). Причем, содержание серебра многократно превышает содержание золота (содержание золота 3–5 г/т, а серебра 47–434 г/т) [94]. Исследования показали, что коренные месторождения золота на Украинском кристаллическом щите, также как и в Карпатских регионах, охватывают всю гамму пород. Интересен минерологический состав руд этих месторождений. В составах минералов Балки Широкой установлены кварц, железистый доломит, турмалин, пирит, халькопирит, арсенопирит, пирротин, халькопирит, сфалерит, сульфосоли меди, свинца и серебра [95]. Содержание золота в рудах месторождения Балка Широкая по данным [89, 90] составляет 4 г/т, а запас золота – 130 т, а по результатам исследований работы [91] концентрация золота в рудах достигает 5–8 г/т, серебра 400–430 г/т. Золоту сопутствуют теллуриды свинца, серебра и висмута, сульфиды свинца,

Поэтому железные руды являются ценными источниками благородных и редких металлов [94, 95]. Действительно, в железистых кварцитах локализованы золото–пирротин–пиритовые минералы с золото–серебряно–железо–медной, золото–железо–медной и золото–железной геохимическими ассоциациями (см. рис. 2.22 и 2.23) [96]. Обнаружены также золото–арсенопирит–пирротин и золото–арсенопиритовый минеральные парагенезисы с золото–железо–мышьяковой с кобальтом геохимической ассоциацией, в которой содержание золота пропорционально содержанию кобальта и мышьяка. Золото от тонкодисперсного до относительно крупного (до 1–2 мм), проявляет сродство к кварцитам, сульфидам и карбонатно–кварцевым жилам. Более полно составы золотой рудной минерализации месторождения Балка Широкая приведены в подписи к рис. 2.13. Карбонатные руды характеризуются более высоким содержанием золота. Золото, ассоциированное с полиметаллами и сульфосолями серебра низкопробное ($Au=78.0\%$, $Ag = 21\%$). Следует отметить, что проба золота (число массовых частей химически чистого золота в 1000 частей самородного золота или его сплава), зависящая от природы золотоносных рудных тел, является одним из важных факторов оценки золотоносности месторождения [97].

Валовое содержание золота в пробах железистых кварцитов Балки Широкой составляет от 1 до 6,5 г/т. В пробах, отобранных из горизонтов зеленых сланцев, общее содержание золота колеблется от 0,01 до 0,7 г/т. При обогащении проб концентрация золота в шламе составляет от 0,005 до 0,2 г/т, в кварце – от 0,001 до 0,03 г/т, а в сульфидном концентрате от 8 до 150,2 г/т [98].

В рудах также обнаружено самородное серебро и сплав золота электрум состава (% масс.): $Au\ 45,69-63,81$; $Ag\ 27,04-46,64$. Самородное золото имеет как низкую (825–830), так и высокую пробу (926–931) [36–99].

Интересно, что в золото–сульфидных месторождениях архейских гранит–зеленокаменных регионов УКЩ обнаружены высокие содержания платины, равные 13,55 и 16,37 кг/т соответ-

ственно для Балки Широкой и Балки Золотой [93]. Также показано, что содержания платины и других примесей в самородном золоте и сплаве "Электрум" зависят от геохимической и металлогенической природы руд Средне-Днепровского блока (Сурская, Чертомлыкская и другие зеленокаменные структуры).

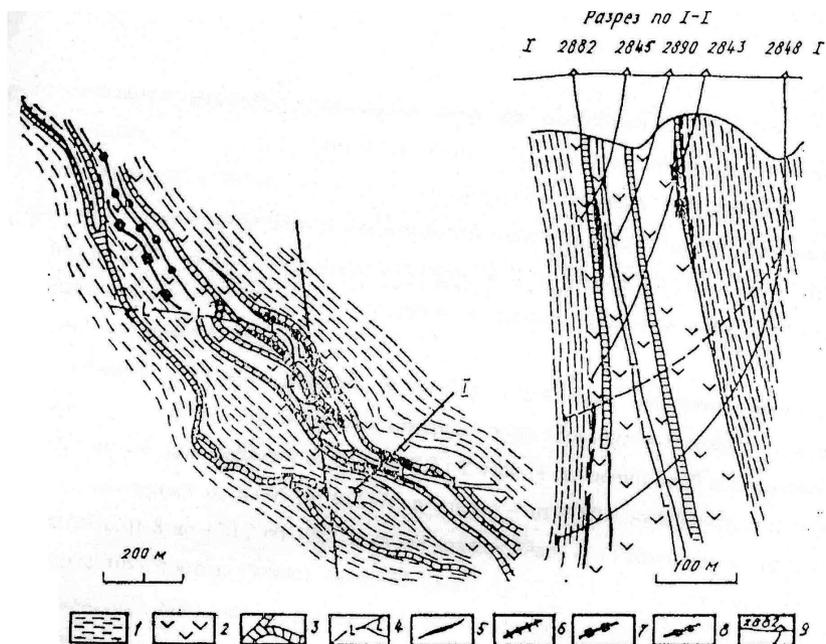


Рис. 2.23. Схематическая карта рудопоявления "Балка Широкая" [90]: 1 — нерасчлененные кварц-альбит-серицитовые, кварц-серицит-карбонатные, кварц-альбит-карбонат-хлоритовые, кварц-альбит-серицит-карбонат-хлоритовые сланцы; 2 — нерасчлененные кварц-карбонат-хлоритовые, альбит-карбонат-хлоритовые сланцы массивные метабазиты с прослоями карбонат-хлорит-талковых сланцев и кислых вулканитов; 3 — кварциты магнетит-карбонат-хлоритовые, магнетит-куммингтонит-карбонат-хлоритовые с прослоями, обогащенными колчеданами; 4 — дайки диабазов, золотоносные тела с различными минеральными парагенезисами: 5 — золото-пирит-пирротиновым, 6 — золото-пиритовым, 7 — золото-арсенипиритовым, 8 — золото-сульфосолюно-сфалерит-галенит-арсенипиритовым; 9 — скважина и ее номер [35].

Так, выявлено, что в самородном золоте месторождения Балка Золотая присутствуют примеси платины 0,031–1,67 %, железа 0,003–0,068, меди $\leq 0,272$ %, мышьяка и сурьмы по 0,1 %, теллура 0,071–0,354, ртути 0,712–1,815 %, серебра 6,231–18,517 % [85, 100, 101]. Самородное золото месторождения Балка Широкая также содержит примеси платины 0,651–1,355 %, а также железа 0,014–0,228 %, мышьяка 0,020–0,435 %, сурьмы 0,019–0,367 %, теллура 0,042–0,263 %, ртути 1,165–2,115 %, серебра 3,004–8,417 %.

Орехово-Павлоградская провинция XV простирается от г. Павлограда на севере до г. Орехов – на юге. Протяженность провинции 200 км при ширине 7–15 км. В провинции выявлены два месторождения серебра (см. позиции 192, 195 в табл. 2.2) и три месторождения с золото–сульфидно–кварцевой минерализацией с сопутствующим серебром. Содержание серебра в месторождениях составляет 500–700 г/т. Месторождения находятся в зоне минералов амфибола, гранитоидов, плагиоклаза и гнейсовых пород, что свидетельствует о связи серебряного и редкометалльного оруднения с процессами тектоно–магматической и сопутствующей им метасоматической активацией. В Малотерсянском щелочном массиве данной провинции обнаружены проявления железных и силикатно–никелевых руд, а также циркона, тантало–ниобатов и флюоритов. С породами диабазо–силитовой формации золото сопутствует рудам редких земель цериевой группы и ниобию.

Западно-Приазовская провинция XVI включает два золоторудоносных поля (Сорокинское и Гуляйпольское), на которых расположены девять месторождений (см. позиции 197–205 в табл. 2.2). На Сорокинском рудном поле расположены также золотоносные месторождения Андреевское и Бердянское (см. позиции 197 и 198 в табл. 2.2 и рис. 2.10) приуроченные к золото–сульфидно–кварцевой формации (с содержанием золота до 3,3–3,7 г/т), а также месторождение серебра, приуроченное к серебро–сульфидно–кварцевой формации (см. позицию 199 в табл.2.2 и рис. 2.10).

Гуляйпольское рудоносное поле размещено в северо–западной части Западно–Приазовской провинции. В ядре Гуляйпольской синклинальной структуры расположено железорудное месторождение, приуроченное породам железисто–кремнисто–сланцевой формации. В 4,4 км к юго–западу от с. Гуляйполе выявлено Гуляйпольское рудопроявление золота, связанное с кварцитами, зонами окварцевания и сульфатизации. Установлено, что содержание золота до 17,4 г/т, а во вмещающих породах – 0,3 г/т. В Гайчурском и Берестовском золотоносных оруднениях, золото приурочено к золото–сульфидно–кварцевой формации (с содержанием золота до 3,3–6,6 г/т [33]) (см. позиции 202 и 203, в табл.2.2 и рис. 2.10). Выявлено и месторождение серебра в рассматриваемой провинции – Стульнево, а также рудопроявления серебра (до 10 г/т) – Черниговка и Ивановка, приуроченные к серебро–сульфидно–кварцевой формации (см. позиции 204–206 в табл. 2.2 и рис. 2.10). В среднем течении р. Берды и ее притоков в пироксен–магнетитовых кварцитах установлена золотая минерализация – выделение видимого самородного золота неправильной формы [33].

Центрально-Приазовская провинция XVII имеет одно месторождение серебра – Куйбышевское (см. позицию 207 в табл. 2.2). Однако в этой провинции расположен ряд массивов субщелочных гранитов (Екатериновский, Каменногильский, Стародубский, Малоянисольский) к которым приурочено редкометальное оруднение, а также месторождения графита и железа. Золото в данной провинции встречается в жильных и дайковых породах, в зонах окварцевания, альбитизации и других метасоматических проявлений. В области сочленения Донбасской провинции с Восточно–Приазовской, в восточном борту Конкско–Ялынской впадины, проявляется толща гранит–зеленокаменных пород, которые представлены метадацит–андезит–базальтовой формацией, метаморфизованной в условиях амфиболитовой фации [33, 97]. Из многолетней практики разведки и эксплуатации золотоносных месторождений известно, что гранит–зеленокаменные породы являются предвестниками крупных золоторудных месторождений. Поэтому Центрально–

Приазовская провинция нуждается в тщательной геологической разведке (особенно на больших глубинах залегания гранит–зеленокаменных поясов). Необходимо также детальное исследование поведения гранит–зеленокаменных поясов на разных широтах нашей планеты, так как проявляется способность их уходить в глубины земной коры и создавать видимость их отсутствия.

Восточно-Приазовская провинция XVIII включает Каль-миусское рудное поле, протяженностью 110 км и шириной 10 км, и восемь месторождений серебра и золота (см. позиции 208–215 в табл. 2.2). Эта провинция расположена в восточной краевой части УКЩ. На территории данной провинции обнаружено лишь одно золотое орудинение – Новоазовское. Одно рудопроявление (Сопинское) приурочено к золото–сульфидно–кварцевой формации (см. позиции 208 в табл. 2.2 и рис. 2.10), а шесть рудопроявлений приурочено серебро–сульфидно–кварцевой формации (см. позиции 208, 211–215 в табл. 2.2 и рис. 2.10). Для рудных пород провинции характерны процессы метасоматической переработки, с которыми связана редкометальная и флюоритовая минерализация и которым сопутствует золотая и серебряная минерализация до повышенных содержаний металлов. Однако данная провинция в геологическом плане золотоносности исследована слабо.

Из изложенного следует, что содержание золота и серебра в рудах месторождений на УКЩ сильно различаются между собой. Необычайно высокие содержания золота выявлены на Майском и Сурожском золоторудных месторождениях. С учетом содержания золота и серебра в золото– и сереброносных рудах, объемов руд в месторождениях запасы этих металлов составляют: Сергеевское 3,6 г/т (85 т Au) ; Балка Широкая золота 5–8 г/т (400–430 т Au), серебра 400–430 г/т (13000 т Ag) [36]; Балка Золотая в Приднепровском рудном районе 4 г Au /т (165 т Au); Восточно–Юрьевское 6,8 г/т (102 т Au); Клиновское 2,2–12 г/т (360 т Au); Майское в Побужье 3,5–300 г/т (225–4500 т Au), Дачное 0.9 г/т и др. [1, 90, 96, 100]. Запасы золота в руде Сурожского месторождения при минимально низком его содер-

жании, равном 10 г Au/т, составляют 14000 т. Следовательно, суммарные запасы золота на золотоносных месторождениях УКЩ составляют 19642 т, а серебра – 13000 т.

Если же исходить из последних работ по геологии золота и серебра, то запасы этих металлов в недрах УКЩ будут несравненно выше. Так, исходя из данных работы [36] следует, что только в рудах месторождения Балка Широкая запасы золота составляют 162–260 т, а серебра более 13000 т. Запасы же платины в рудах этого же месторождения превышают 50 т. Если исходить из содержания платины, равном 13,55–16,37 кг Pt/т золота, то при рафинировании последнего можно извлечь более 425 кг платины [100].

2.5. Золотоносность Припятско-Днепропетровско-Донецкого авлакогена

Исходя из мировой практики изучения металлоносности чехлов платформ различных континентов среди потенциальных золотоносных структур чехла Восточно–Европейской платформы (ВЕП) перспективными следует считать, прежде всего авлакогены, которые представляют собой линейно вытянутые впадины повышенной подвижности, ограниченные крупными разломами, рассекающими фундамент платформы. Обычная длина авлакогена достигает многих сотен км, ширина десятки км. Авлакогены тесно связаны с близкорасположенными геосинклиналями, представляющими собой зоны высокой подвижности, сопряженные с геодинамическими напряжениями, большой мощности, достигающей 10–25 км, с повышенной проницаемостью земной коры. К авлакогенам поперечным относятся структуры, одним концом слепо затухающие в платформе Днепропетровско–Донецкого золотосодержащего поля, сформировавшегося в раннем рифее или позднем пралеозое. Авлакогены также разделяют на три типа: входящие (проникающие); сквозные и внутренние [38, 39]. При этом авлакогены большинства континентов показывают, что чаще золотоносность приурочена к структурам «входящего» типа, которые пространственно и генетически связаны с сопредельными геосинклинальными подвижными поясами.

Рассматриваемый Припятско–Днепрово–Донецкий авлакоген, наряду с другими в северном и северо–западном обрамлении ВЕП, наиболее перспективен. На территории его Донецкого сегмента уже более полувека ведутся поисково–оценочные работы на золото, до сих пор не приведшие к практическим результатам. В этой связи, прежде чем перейти к обсуждению перспектив золотоносности Припятско–Днепрово–Донецкого авлакогена, остановимся на характеристике аналогичных структур в других регионах земной коры с известными, нередко крупными, полиметаллическими и благороднометальными месторождениями.

Окраинные авлакогены «входящего» типа, связанные с геосинклинальными подвижными поясами через окраинно–континентальные телассоиды, весьма типичны, прежде всего, для Лавразийской группы платформ (Восточно–Европейская, Сибирская, Китайская, Северо–Американская); значительное сходство в геотектонической позиции имеют и ряд авлакогенов Западно–Европейской платформы. Существенна роль авлакогенов «входящего» типа для Австралийского континента, древних (архей–протерозойских) платформ Южной Африки и Индии.

Схема геолого–структурного районирования Украины приведена на рис. 2.13–2.14 [35]. Как видно, группы структурно–формационных зон (СФЗ) состоят из зоны позднепротерозойской активизации и риортотгенеза (I), зоны раннепротерозойских подвижных поясов (II) и третьей зоны – зоны архейских кратонов (III). Структуры фундамента Украинского кристаллического щита (УКЩ) включают Подольский A_1 и Приднепровский A_2 Архейские кратоны (см. подписи к рис. 2.14).

Данные рис. 2.14 свидетельствуют о сложной структуре и сложном строении поверхности и глубин геологических структур, зон, мегазон и золото, серебро и платиноидоносных платформ и авлакогенов.

Для целого ряда перечисленных геоструктур характерен значительный металлогенический потенциал. Так, известны уникальные по масштабам месторождения полиметаллов (Маунт–Айза и др.) и золота (Олимпик–Дам) в авлакогенах

Австралии. Металлоносные черносланцевые структурно–формационные комплексы (СФК) с многочисленными золоторудными месторождениями в перикратонных геосинклинальных прогибах с ответвлениями авлакогенов «входящего» типа выявлены в Северо–Американской, Канадской и Южно–Китайской платформах. Характерна золотоносность и для внутриконтинентальных авлакогенов «сквозного» (Яньшан–Тайхан) и «входящего» (Пхеннам, Баян–Обо, Лулян–Супер и др.) типов Северо–Китайского тектонического домена.

Среди золотоносных авлакогенов «входящего» типа Северо–Американской платформы можно отметить ответвляющиеся от миогеосинклинального прогиба Белт–Персел авлакогены Унита, Биг–Сноу, Монтана и др., а также серии грабенообразных рифтогенных прогибов Рио–Гранде, особенно богатые золоторудными месторождениями (Колорадский рудный пояс – Алиса, Чек–Крик, Эмпайр и др.). Особое место среди золотоносных окраинно–континентальных впадин с «входящими» типами авлакогенов занимают древние докембрийские рифты на границе с Канадским щитом – Блек–Хилс, Нипигонская впадина с месторождениями Леч, Санд–Ривер и др.

Наиболее важными чертами строения золотоносных авлакогенов платформ различных континентов, существенно влияющие на металлогению и особенно на состав, позицию, генетическую природу и строение месторождений золота, по данным [33–35], являются следующие:

- пространственная и генетическая связь авлакогенов с обрамляющими стабильные платформы подвижными поясами через окраинно–континентальные телассоиды или передовые прогибы;
- определенные связи как с кристаллическим фундаментом, так и чехлом платформ, выражающиеся в унаследованности более поздних рифтогенных впадин архей–протерозойского основания с их ультрабазит–мафитовыми до андезитобазальтов СФК и смене их вслед за стабилизацией глубоководными турбидитами, углеродистыми вулканогенно–терригенными, реже карбонатно–терригенными СФК, выполнявшими более

- обширные надрифтогенные трюги;
- завершение компенсации авлакогенов карбонатно–песчано–углинистыми, отложениями синеклиз;
 - разнотипная сингенетическая золотая минерализация в стратифицированных горизонтах, состоящая из вкрапленности золотосодержащих сульфидов (пирита, арсенопирита) на различных уровнях разреза — от рифтогенной и трюговой до синеклиз, совозрастных с чехлом платформ.

При этом состав интрузивов этапа тектономагматической активизации часто адекватен не только вулканогенным фациям, выполнявшим авлакогены в различное время, но обусловлен также процессами палингенного плавления пород кристаллической рамы архея–протерозоя. Интрузии контролируются глубинными разломами как конседиментационного заложения (продольными, ограничивающими авлакогены), так и сериями поперечных разломов, расчленяющих (в участках поперечных поднятий) авлакогены на отдельные сегменты и нередко далеко проникающих в пределы рамы. Особенно интенсивной концентрации штоки, дайки и более крупные интрузии (до гипабиссальных плутонов) достигают в узлах пересечений поперечных разломов с ограничивающими продольными.

Из вышеперечисленных авлакогенов Лавразийского, Австралийского и Африканского континентов в пределах семи локализуется промышленное золотое оруднение, относящееся к золото–сульфидно–углеродистому семейству, включающему три ведущих рудно–формационных (и геолого–промышленных) типа руд: золото–сульфидный (вкрапленные, прожилково–вкрапленные), золото–сульфидно–кварцевый (прожилково–вкрапленные, прожилково–линейно–штокверковые), золото–кварцевый (жилвные, штокверковые). Это авлакогены «входящего» типа Биг–Сноу (Центральная Монтана, США), Стюарт (Южная Австралия), Осло (Южная Норвегия) и серия подобных золотоносных авлакогенов — Гуйчжоуский и Пхеннамский пояса соответственно в Южном и Северном Китае, Донецкий сегмент Припятско–Днепроро–Донецкого авлакогена ВЕП и палеорифты «внутреннего типа» — Катума (Танзания) и Луангве

(Замбия). Все перечисленные структуры характеризуются полициклическим развитием обычно с четко выраженной инверсией в конце каждого цикла и соответственно полициклической золотой металлогенией, обусловленной в подавляющем большинстве случаев процессами регенерации и ремобилизации как сульфидов, так и золота, серебра, иногда платиноидов в результате внедрения интрузий последующих этапов тектономагматической активизации.

В Пхеннамском металлогеническом поясе формировались регенерированные золото—кварцевые и золото—сульфидно—кварцевые месторождения, связанные не только с гранитоидами мезозойского этапа ТМА, но и с позднерифейскими гранодиорит—граносиенитовыми гибридными интрузиями гидротермально—осадочных золото—сульфидных месторождений и рудопроявлений (Ончмин и др.). Причем выявленные здесь плитообразные и лизовидные, стратиформные залежи золото—сульфидных руд размещены на значительном удалении от позднерифейских интрузий в терригенных породах раннего фанерозоя. Эти породы регенерированы мезозойскими гранитоидными массивами в неправильные тела контактово—метасоматических рудоотложений. Над образовавшимися массивами возникли куполовидные складки, а по их периферии отмечаются кольцеобразные рудоносные пояса со стратиформными типами руд. Подобные типы золоторудных месторождений (Ята, Гетанг, Санчей и др.) в последнее время установлены и в Гуйчжоуском поясе обрамления платформы Янцзы в Южном Китае. По условиям формирования и составу руд они подобны золото—сульфидным месторождениям карлинского типа.

Золоторудные и золото—полиметаллические месторождения в авлакогенах «входящего» типа локализуются на нескольких вертикальных уровнях разреза — от ранних докембрийских амфибол—зеленосланцевых комплексов до верхних слабо метаморфизованных аргиллитовых (до нижних ступеней зелено—сланцевой фации), где преимущественно развиты отложения карбонатно—терригенного часто углеродистого комплекса. На всех уровнях ранней, средней и поздней стадий становле-

ния авлакогена промышленная концентрация, за исключением ранней стадии, связана с регенерированными золотыми рудами соответствующих этапов инверсий и тектономагматической активации (ТМА).

Золоторудные месторождения авлакогенов «внутреннего» типа локализируются преимущественно в основании высокометаморфизованных (зеленосланцевая и амфиболитовая фации) вулканогенно—осадочных комплексов осевых зон и прибортовых структур, будучи связанными преимущественно с ранними стадиями их формирования; в ряде случаев ранние месторождения подвергаются регенерированию при внедрении интрузий поздних этапов ТМА.

Все золоторудные и золото—полиметаллические месторождения приурочены к центральным (приосевым) валообразным поднятиям или размещены вблизи бортов грабенообразных прогибов, где продольные структуры осложнены поперечными линейными поднятиями и разломами, вмещающими дайки и малые интрузии субщелочного и щелочного состава.

Месторождения золота и полиметаллов локализируются в поперечных сегментах авлакогенов, тесно связанных с сопредельными окраинно—континентальными телассоидами и подвижными поясами, и практически не проявлены в сегментах, далеко проникающих в тело платформы.

К определению геологической позиции и промышленной значимости коренных руд золота Припятско—Днепрово—Донецкого авлакогена на протяжении прошедших 50—70 лет возвращались неоднократно. Начиная с конца 20—х — начала 30—х годов золоторудные проявления в этом регионе изучались практически постоянно, однако не получали конкретной оценки.

Припятско—Днепрово—Донецкий авлакоген «входящего» типа (или «проникающего», по Р.М. Ковейн и К. Наншенг) генетически и структурно через известный вал Карпинского как инверсионная структура на продолжении Донецкого сегмента связан с Прикаспийским телассоидом (окраинно—континентальным прогибом), где на субокеаническом основании залегает мощная (более 10 км) толща осадочных пород. В чехле платформы

Припятско—Днепрово—Донецкий авлакоген представляет собой палеорифт — «щелевидный апофиз» прикаспийского телассоида протяженностью более 1500 км и шириной 70—170 км (рис. 2.20).

Вырождается авпакоген в северо—западном направлении (в Припятском сегменте), что сопровождается уменьшением глубины кристаллического фундамента до 1—2 км (см. Брединско—Лоевский выступ). К юго—востоку рифтогенный авлакоген имеет уже отчетливо выраженное двухъярусное строение. Нижний ярус сложен протерозойскими ультрабазит—базитовыми вулканитами, ассоциирующими с глубоководными турбидитами, верхний — верхнедевонско—каменноугольными карбонатно—терригенными и терригенными, в верхах угленосными, комплексами с горизонтами недифференцированных вулканитов основного состава.

Тектоническое строение авлакогена определяется ограничивающими (вкрест простирания) долгоживущими магморудопоподводящими глубинными разломами и системами узких поперечных выступов фундамента, осложненных субпараллельными эшелонированными (в узком пространстве) в плане и по вертикали ступенчатыми сбросами. Указанные поперечные структуры северо—северо—восточного простирания расчленяют рифтогенный авлакоген на три крупных (первого порядка) сегмента (с востока на запад): Донецкий, с океаническим типом основания, связанным с формированием глубинного астенолита, вызвавшего деструкцию и базификацию коры; Днепровский и Припятский — с вырожденными чертами рифтов (см. рис. 2.22).

Согласно имеющимся геолого—геофизическим данным, в истории развития рассматриваемого рифтогенного авлакогена выделяются четыре стадии:

- 1) Первая стадия относится к ранне—среднепротерозойской, которая сопровождается дроблением кристаллического основания, что приводит к зарождению астеносферного очага (или линейного мантийного плюма) и выплавки ультрамафит—мафитовой магмы;

- 2) для первой рифтовой (поздний протерозой — ранний палеозой) — характерно разрастание линейного грабена, разви-

тие субпараллельных глубинных разломов—ограничителей и андезит—базальтового и базальтового магматизма, что приводит к накоплению углеродистых турбидитов с вкраплениями и сгустками золотоносных сульфидов и O—S стабилизации;

3) вторая рифтовая среднепалеозойская (D—C₁) после стабилизации и последующих вертикальных движений — рифтогенное осадконакопление в более обширном линейном грабене, компенсировавшемся длительным углеродисто—терригенным, карбонатно—терригенным осадконакоплением и довольно мощным щелочно—базальтовым вулканизмом при высокой степени переработки утоненной коры; в осадочных комплексах стадии в ассоциации с вулканитами среди более высокоуглеродистых алевро—аргиллитов нередко отмечаются стратифицированные горизонты повышенной металлоносности (Au, As, Ag и др.) с вкраплениями золотоносного пирита, халькопирита (реже арсенопирита).

В завершение краткой характеристики Припятско—Днепрово—Донецкого авлакогена следует отметить, что каждая из выделенных стадий (или этапов) его становления сопровождалась внедрением интрузивных и дайковых фаций, адекватных по составу вулканогенным составляющим разреза. Становление авлакогена происходило в течение двух этапов (P—T и J—K) тектономагматической активизации.

Все известные проявления и месторождения золота и серебра в пределах авлакогена обнаружены лишь в его Донецком сегменте, наиболее тесно связанном с обрамляющим ВЕП подвижным поясом (рис. 2.23). Бобриковское, Остробугорское, Михайловское, Керчинское и Чернореченское проявления охватывают все известное разнообразие морфоструктурных и вещественных типов золотого оруденения. По вещественному составу, морфологии, среде локализации в углеродистых терригенных породах преимущественно алевро—глинистого состава и характеру связей с магматитами все объекты изучаемого района относятся к известному для крупных золоторудных провинций с терригенными комплексами золото—сульфидно—углеродистому семейству [101].

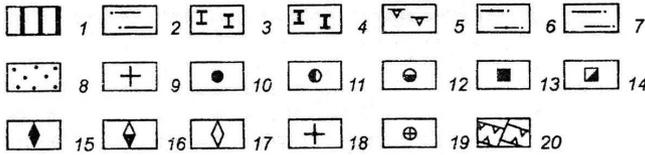
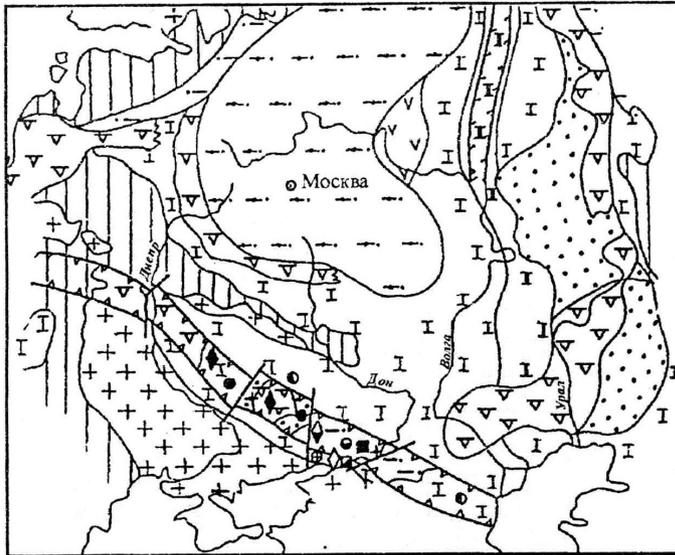


Рис. 2.24. Геотектоническая позиция и рудоносность Припятско-Днепрово-Донецкого авлакогена «входящего» типа на Восточно-Европейской платформе (ВЕП) [102]: геологические формации: 1 – терригенная континентально-морская (D_{2-3}), 2 – терригенно-карбонатная (D_3-P_1), 3 – терригенно-карбонатная углеродистая (доманиковская) (D_3), 4 – сульфатно-галогенно-терригенно-карбонатная (D_2-P_1), 5 – сульфатно-галогенная (P), 6 – песчано-глинистая боксит-угленосная, 7 – карбонатно-терригенная угленосная (C_1-P_2) формация, 8 – терригенная пестроцветная (P); 9 – выступы кристаллического основания ВЕП ($AR-PR_{1,2}$); месторождения: 10 – газонефтяные, 11 – серебро-свинцово-цинковые, 12 – медистых песчаников, 13 – золото-кварцево-сульфидные, 14 – алмазные кимберлиты, 15 – природных битумов, 16 – ртутные, 17 – редкометальные карбонаты, 18 – битум-карбонат-сульфидные, 19 – флюоритовые; 20 – границы (разломные зоны) авлакогена, расчлененного поперечными разломами и поднятиями на сегменты.

В составе последнего ведущую роль играют три рудные формации, адекватные трем главным геолого–промышленным типам: прожилково–вкрапленному, вкрапленному с золото–сульфидными рудами, прожилково–вкрапленному с золото–сульфидно–кварцевыми и жильно–штокверковыми золото–кварцевыми рудами с их редкометальным (W) и серебро–полиметаллическим полисульфидным (халькопирит–сфалерит–галенитовыми и сурьмяно–ртутным) подтипом [102].

Бобриковское месторождение выявлено в 30–х годах в Нагольном кряже складчатого Донбасса, известном как регион многочисленных золотосодержащих и серебро–полиметаллических отложений минерализации, пространственно связанных с флишоидной формацией нижнего карбона и терригенными фациями застойного заливного–морского бассейна. В составе рудоконтролирующего комплекса пород преобладают алевролиты, преобразованные на стадии катагенеза и раннего метagenеза. Углеродистое вещество присутствует в породах в дисперсном состоянии, реже в виде включений растительного детрита (метаморфизованного до антрацита). Оно ассоциируется преимущественно с породами стратиграфического горизонта, геохимически специализированными на золото, серебро и другие металлы, а также содержащие вкрапленность золотоносных сульфидов.

Месторождение приурочено к одноименной линейно–брахиразломной антиклинали второго порядка, развитой в сводовой части Главной антиклинали Донбасса в области максимального воздымания ее шарнира, обусловленного поперечным Ровенецким поднятием. В ядре антиклинали породы рудоносного комплекса интенсивно смяты и раздроблены мелкими многочисленными кулисообразно сочлененными разрывами, насыщены золотоносной сульфидной вкрапленностью, гнездами, конкрециями и тонкими прослойками пирита–мельниковита наряду с арсенипиритом. Этот стратифицированный горизонт, в пределах которого установлено большинство золотых, золото–полиметаллических и ртутных проявлений, отличается высокой металлоносностью [2, 5].

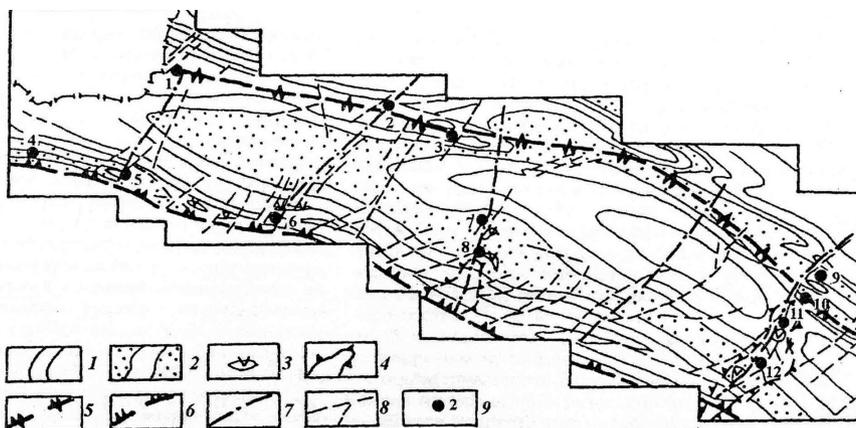


Рис. 2.25. Проявления золоторудной минерализации в структурах Юго-Восточного Донбасса (Ростовская область): углеродистые терригенно-карбонатные нижне-среднекаменноугольные отложения:

1 – с околокларковыми концентрациями рудогенных элементов, 2 – геохимически специализированные на золото и другие рудогенные элементы; 3 – интрузивные рудогенерирующие (рудорегенерирующие) образования этапа ТМА; 4 – предполагаемые глубинные очаги интрузивных комплексов; тектонические рудоконтролирующие элементы; 5 – сбросо-надвиги с узкими зонами рассланцевания, 6 – сбросо-сдвиги, по-видимому, конседиментационного заложения, 7 – осевые зоны рудовмещающих и рудораспределяющих поперечных поднятий, 8 – зоны разрывных нарушений, нередко образующие структуры «разбитой тарелки»; 9 – рудопроявления золота.

Минерализованная зона выходит на современную поверхность и до глубины 300 м имеет сложную форму в поперечных сечениях при субвертикальном столбообразном залегании (документально прослежена до глубины 3300 м). Максимумы золотоносности в пределах штокверковой зоны связаны с сульфидно-кварцевыми жилами («стержневые») мощностью до 0,5–1,2 м, ориентированными чаще всего субмеридионально. Характерно, что по падению зоны уровень содержаний золота остается выдержанным до глубины 1000 м [2, 5].

Концентрация серебра, главного спутника самородного золота, колеблется в широких пределах — от 14,63 до 44,97 % и сви-

детельствует о наличии двух ведущих минеральных форм — собственно самородного золота и электрума. Распределение этих минералов на месторождении обусловлено стадийностью рудного процесса. Самородное золото выделяется преимущественно в раннюю стадию и связано с кварц–арсенопирит–пиритовой минеральной ассоциацией, а электрум — с более поздней кварц–карбонат–галенит–сфалеритовой. Кроме серебра, в самородном золоте и электруме обнаружены примеси Fe, Hg, Sb, Te, Pt, реже As. Полное отсутствие примеси Cu во всех изученных выделениях золота необходимо учитывать при решении генетических вопросов.

Примесь As, Sb, Te и Hg концентрируется крайне неравномерно. Мышьяк отсутствует в 58 % золотин, в том числе во всех золотилах, ассоциирующихся с арсенопиритом и пиритом. Содержание Sb и Te в золоте оказалось типичным для оруденения данного золото–сульфидного рудно–формационного типа. В 40 % золотин Hg не установлена. Это главным образом золотины, заключенные в галените и кварце. Максимальные, аномально высокие содержания Hg (1,05–1,76 %) свойственны самородному золоту в пирите и сфалерите.

Важная особенность изученного самородного золота — наличие в нем значительной примеси Pt до 1,41 % (1,41 кг на т Au). Высокая концентрация Pt в самородном золоте и электруме заслуживает особого внимания. Тем более, что промышленные концентрации элементов платиновой группы широко распространены в черносланцевых (углеродистых) осадочных формациях Казахстана, Кузнецкого Алатау, Восточного Саяна, Сибирской платформы, авлакогенах Южного Китая, Австралии. Оригинальные данные в сочетании с опубликованными материалами по объектам–прототипам позволяют прогнозировать перспективное комплексное золото–сульфидное платиносодержащее оруднение, представленное как собственно прожилково–вкрапленными золото–сульфидными рудами [103].

Остробугорское месторождение золота, как и Бобриковское, выявлено в Нагольном краже. Золото добывали здесь с конца XIX в. шахтным способом. В 1959–1963 гг. золото–полиметалли-

ческая жильно—прожилковая минерализация прослежена с поверхности (канавами и шурфами) и бурением скважин на глубину более 500 м [103].

С областью наибольшей тектонической проработки нижне-каменно-угольных песчано—сланцевых отложений (стратифицированный рудоносный горизонт) связана сеть секущих жил, прожилков кварц—сульфидного состава (пирит, пирротин, сфалерит, галенит, арсенопирит, самородное золото), а также вкрапленная минерализация того же минерального состава. Здесь перспективы золотодобычи связываются с глубокими горизонтами (от 500 м и глубже), где прогнозируется образование прожилково—жильных золотосодержащих руд.

В последовательности минералообразования выделяются четыре стадии: пиритовая и пирит—арсенопиритовая, кварц—анкерит—сфалеритовая, халькопирит—пирротиновая и золото—галенитовая [103]. Самородное золото распределено по всему интервалу, но преимущественно приурочено к глубинам 400—1200 м. Визуально устанавливаемые выделения золота локализованы в кварце, а микроскопические — в трещинах в перекристаллизованных сульфидах. Химический анализ показал в самородном золоте примесь Ag (до 14,7 %).

Михайловское рудопроявление золота находится в Ольховатско—Волынцевской антиклинали Главного антиклинария Донбасса, расположенной между Никитовским ртутным месторождением и Нагольчанским рудным узлом. Золоторудная минерализация контролируется зоной крутопадающих сколовых трещин в осевой части антиклинали, образующей богатые залежи золота сложной формы. Повышенные содержания Au обусловлены его тонкодисперсными включениями в пирите и марказите, в которых оно установлено в количестве 9,7—31 г/т при отсутствии видимого золота в минерализованных породах. Золото—сульфидная минерализация ассоциируется с повышенными концентрациями мышьяка (часто >1 %). Между As и Au существует тесная положительная корреляционная связь, вероятно, за счет присутствия преобладающих количеств этих компонентов в дисульфидах железа [104].

Керчинское рудопроявление локализовано в песчаниках и глинистых сланцах каменной свиты среднего карбона (стратифицированный рудоносный горизонт, сходный с нижним — Бобриковский уровень), содержащих редкие прослои известняков и углистых отложений и перекрытых глауконитовыми песками палеогена и неогена. Палеозойские отложения прорваны дайками андезитов, трахиандезитов, андезитобазальтов среднеюрского возраста, а также более молодыми дайковыми телами лампрофиров (предположительно раннемеловыми). Наибольшая концентрация магматитов сосредоточена в пределах выделяемой здесь осевой зоны поперечного поднятия, которое осложнено сближенными эшелонированными разломами, входящими в систему региональных нарушений, расчленяющих Донецкий поперечный сегмент на серию более частных преимущественно магмо- и рудоносных поперечных структур (см. рис. 2.25).

Представляющая наибольший практический интерес золото-полисульфидно-кварцевая минерализация развита в форме сложных систем прожилков и вкрапленности с наложением на метасоматически преобразованные породы. Эта система образует линейную зону крупнообъемного штокверка.

Результаты предварительной оценки прогнозных ресурсов золота до небольших глубин 150–200 м свидетельствуют о возможности выявления здесь золоторудного месторождения среднего масштаба. При этом следует оговориться, что запасы руд флангов и более глубоких горизонтов могут быть и большими. Вполне вероятна такая возможность обнаружения прожилково-вкрапленных золото-сульфидно-кварцевых руд с высокими концентрациями свободного высокопробного золота,

Чернореченское рудопроявление сравнительно мало изучено. Геологические особенности, по-видимому, во многом близки изученным на Керчинском рудопроявлении. Золоторудная прожилково-вкрапленная минерализация (содержание Au около 8 г/т) развита в терригенных отложениях среднего карбона и приурочена к зонам тектонической и метасоматической проработки в экзо- и эндоконтактах штокообразного тела андезитодацитов. Минерализованные зоны в плане и по падению не оконтурены.

Прогнозные ресурсы рудопроявления могут составлять многие десятки тонн золота. Положительный момент в случае переоценки рудопроявления — сравнительно небольшая мощность перекрывающих мезокайнозойских отложений, представленных здесь главным образом четвертичным аллювием.

Кроме отмеченных выше рудопроявлений, интересны по геологической позиции и возможным масштабам коренных, а также гипергенных руд золота недостаточно исследованные рудопроявления золота и точки минерализации (рис. 2.23 и 2.24). Южная Керчинская, Страховская и Центральная перспективные площади расположены южнее Керчинского и Чернореченского рудопроявлений, на южном продолжении поперечных структур, связанных с мезозойской тектономагматической активизацией и имеющих здесь важное рудоконтролирующее значение. Галутинская, Грушевская, Киреево—Кадамовская перспективные площади (установлены промышленные содержания золота, равные 8–16 г/т, расположены в зонах пересечения Главной антиклинали Донбасса с Керченским и Аютинским поперечными поднятиями в тектонически преобразованных терригенных отложениях нижнего и среднего карбона. Барило—Крепинская, Болдыревская, Аютинская площади с проявленной в их пределах прожилково—жильной полисульфидной минерализацией в тектонизированных комплексах терригенно—карбонатных отложений благоприятны для локализации золото—полиметаллических руд.

Анализ всей имеющейся информации по геологическим особенностям наиболее полно изученных золоторудных проявлений складчатого Донбасса позволяет объяснить наблюдаемую здесь тесную пространственную связь золотосодержащей минерализации с тектонизированными терригенными отложениями нижнего—среднего карбона с участием в рудогенезе гидротермальных растворов метаморфогенного происхождения. Процессы регенерации и связанное с ними перераспределение рудообразующих компонентов в потенциально продуктивных углеродистых терригенно—карбонатных толщах карбона при возможном привносе как рудогенных, так и петрогенных эле-

ментов из глубокозалегающих метаморфизованных терригенных и вулканогенно–терригенных отложений (до каменноугольных комплексов) давали начало формированию как вкрапленных золото–сульфидных, так и прожилково–жильных золото–полисульфидно–кварцевых руд рассматриваемого региона. Именно такие процессы приводят к формированию высокопродуктивных крупнообъемных руд золота в терригенных комплексах известных золотоносных провинций авлакогенных структур мира (в Китае, США, Австралии и др.), а также золоторудных регионов Средней Азии, Восточного Казахстана, Енисейского края, Чукотки и др.

2.6. Днепровско-Донецкий рудоносный бассейн (ДДРБ)

Схема металлогенического районирования территории Украины на золотое оруднение приведена на рис. 2.5 [33]. В результате магматических процессов с гидротермальным переносом металлов и образованием минералов возникли золотоносные регионы Украины, которые расположены в границах двух золотоносных поясов Северного и Серединной мегазон. В Украине золотоносные месторождения расположены в следующих регионах: Карпатско-Добружинско-Крымском, Украинском кристаллическом щите (УКЩ) и Днепровско-Донецком рудоносном бассейне (ДДРБ). В Украине обнаружено 236 месторождений и рудопроявлений золота [34]. Причем, только в Карпатах Украины обнаружено 44 месторождений и ураганных рудопроявлений золота с сопутствующими ассоциатами серебра и полиметаллическими сульфидами и другими соединениями. Причем, для большинства месторождений золота Украины характерна вертикальная зональность.

Схема геолого-структурного районирования Украины приведена на рис. 2.5 [35]. Как следует из схемы Украина расположена на сложных геолого-кристаллических объектах Украинского кристаллического щита и включает Подольский (A_1), Приднепровский (A_2), Архейские кратоны, нижнепротерозойские Вольнский (B_1), Кировоградский (B_2) и Приазовский (B_3) подвижные пояса, Суццано-Пержанску (B_1), Овручскую (B_2) и Восточно-Приазовскую (B_3) зоны активации и рифтогенеза. К

структурам платформного щита относится Волынско-Днестровская плита (Г), Причерноморский прогиб (Д), Днепровско-Донецкая впадина (Е), Северный борт (склон Воронежского массива) (Е₁), Центральный грабен (Е₂), Южный борт (склон Украинского щита) (Е₃). Складчатые сооружения и области их соединения с платформами включают регион Донбасса (Ж), Крыма (З), Горного Крыма (З₁), Равнинного Крыма (З₂) и Добруджи (И).

В результате эволюции тектоно-вулканических зон и регионов в них возникли глубокие расселины – открытые и закрытые трещины, выходы гидротермальных подземных рассолов (гидрокарбонатных, хлоридных, гидросульфидных и др.), обладающих высокой растворяющей способностью золота, серебра, платиноидов, редких и других металлов. Начались процессы гидротермального переноса металлов из трещин и расколов земной коры и литосферы с образованием месторождений самородных металлов и металлоидов: меди, висмута, сурьмы, золота, серебра, платиновых и других. Перенос этих металлов осуществлялся в результате протекания обменных и окислительно-восстановительных реакций и образования минералов платиноидов в гидротермальных системах, а также жильных и рудных тел, составляющих основу коренных месторождений в земной коре. Процессы образования месторождений путем золотого и сереброполиметаллического оруденения длились десятки и сотни миллионов лет [12, 17]. Как показывают геологические исследования, эти процессы пространственно связаны с вулканическими породами липарит-игнимбритовой и андезито-базальтовой формациями в местах их одновременного проявления [38].

Действительно, геологической практикой доказано, что большинство месторождений золота и серебра является результатом вулканической активации и последующего гидротермального минералообразования [36-44]. Причем, месторождения могут быть первичными, в которых золото, серебро и другие благородные и цветные металлы находятся в изверженных породах, застывшей магме и пепле [40], вторичными – когда золото, серебро и другие металлы концентрируются, как правило, в

пиритных, сульфидных, кварцево-сульфидных и в других рудных телах путем гидротермального переноса флюидов золото-серебро-полиметаллической формации из пористой массы, трещин и разломов земной коры или литосферы [41]. При этом может наблюдаться как концентрирование металлов, так и в определенных случаях – их рассеивание.

Месторождения Закарпатья содержат самородное золото, серебро и минералы серебра (сульфосоли, сульфиды, гидросульфиды), ассоциированные с пиритом, халькопиритом, арсенопиритом, пирротином, марказитом, гематитом, галенитом и сульфосолями свинца, солями арсенита и арсената, арсенопиритом $(Ca, Mn)_3(Mn^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{3+})_4[(OH)_4(AsO_3OH)(AsO_4)_3]$, арсеносидеритом цинка $Ca_3Fe_4[(OH)(AsO_4)]_4 \cdot 4H_2O$, халцедоном и кварцем, минералами марганца, ртути (киноварь) и др. Золото-серебро-полиметаллическим рудам сопутствуют платиноиды. Однако количественно генезис платиноидов в золото- и серебросодержащих рудах Карпат детально не исследован.. Месторождения золота и серебра и полиметаллических руд Внутренних Карпат занимают большие площади с глубиной залегания 700-1000 м. По данным авторов работ [42, 43] «вертикальный размах полиметаллического оруднения Закарпатья превышает 1000 м». Детально золоторудные месторождения Внутренних Карпат, охватывающие территории Румынии, Словакии, Венгрии и Украины, рассмотрены в работах [33, 36, 38, 43-45].

По данным работы [16] железо в пирите, количество которого в земной коре резко доминирует над другими элементами, способно образовывать сульфидные соединения. По этой причине более 90 % сульфидной серы входит в состав пирита. Считают, что другие сульфидные минералы образовались в природе в результате замещения железа в пирите металлами, проявляющими большее сродство к сере. Поэтому содержащие пирит рудные тела являются источником золота. В сульфидных материалах золото находится в ассоциированном виде с сульфидами, что способствует миграции золота. Высокая миграционная способность золота в сульфидных минералах обусловлена высокой растворимостью золото-серных соединений. Так, в месторождении

Витватерсранде, дававшем многие годы более 37 % мировой добычи золота, практически все золото заключено в пирите и марказите. Золото связано с пиритом и пирротинном в другом уникальном месторождении мира в Бразилии – Спент Джон. Значительное количество золота содержится в пирите колчеданных, а серебро – в пирите многих гидротермальных месторождений. Кроме того, попутная добыча серебра всегда сопутствует добыче золота из пиритов. Золото и серебро способны растворяться в присутствии окислителей (O_2 , Fe(III), MnO_2) и гумусовых кислот, а также в природных органических кислотах наподобие хелатов. В переносе золота и серебра принимают участие также соединения кремнезема (гели, поликислоты и полимеризованные кремнекислые растворы). На подвижность золота и серебра в природных условиях оказывают влияние хлориды, сера и ее соединения, кислород и углерод. Отсюда геохимическое многообразие месторождений золота и серебра [8].

Минерологический состав рудных тел, рассмотренных в работе [17], близок к составу руд Карпат. В исследованных рудных телах присутствовали следующие минералы: кварц, калиевый полевой шпат (адуляр), серицит, гидрослюды, альбиты и карбонаты в различном соотношении, каолиниты и рудные минералы. Из рудных минералов присутствуют – пирит, самородное золото, электрум, сульфосоли серебра, галенит, сфалерит и другие рудные минералы. Рассмотрено поведение 16 независимых компонентов, включая электрон (e): K–Na–Ca–Mg–Fe–Al–Si–Au–Ag–S–Cl–C–N–H–O–e. В работе рассмотрен основной источник золота и механизм его концентрирования в рудных зонах эпитеpmальных Au–Ag месторождений на примере вулканического пояса. Процессы гидротермального переноса золота и серебра рассматривались в флюидах в подрудной зоне при температурах 400–600 °C и давлении 450–1000 бар. В этих условиях происходит существенное перераспределение золота и серебра из пород во флюидную фазу. По сравнению с породой концентрация золота увеличивается в 200–500 раз, а серебра в 100–200 раз. Золото переносится в основном гидросульфид-ионом $Au(HS)^-$, а хлоридные комплексы золота имеют

подчиненное значение. Серебро переносится как хлоридными, так и гидросульфидными комплексами. Показано, что только за счет понижения температуры и давления происходит перенос золота из глубинного флюида и отложение его в совместимых породах – пирите, аргентите и кварце. За 2000 лет, как показывают расчеты, с глубинным флюидом может быть вынесено 71,5 т золота. В реальных условиях гидротермальные процессы протекали миллионы лет. О высокой потенциальной емкости флюидов по золоту свидетельствуют и работы авторов [45-47].

Восточный сегмент представляет собой так называемую Трансильванскую тектоно-вулканическую впадину, заполненную мощной толщей миоцен-паннонских осадочно-вулканических пород, и опоясанную с востока – Калиман-Харгитской, с запада – Апусенской, а с севера – Гутэй-Вератекской вулканическими зонами [36].

Гряда вулканических гор в Карпатах сохранилась до сих пор. На рис. 2.7 приведены элементы неогеновой карпатской островодужной системы по [32], дополненной нами данными работ [8, 34] о золотоносных районах в Украинских Карпатах. По представлениям автора работы [32] Карпаты прошли эволюцию от островной дуги в прибрежном море Тихого океана до Карпатского горного хребта. В период неогена (25 млн. лет до н.э.) в Карпатах тектонические и магматические процессы протекали вдоль горнообразующей дуги с запада на восток, а затем с юга на северо-запад. Из рис. 2.7 видно, что островно-дуговая складчатая система включает большое число отчетливо сохранившихся вулканов в виде части подковообразной формы, в центре которой обнаружена гряда погребенных «временем» вулканов.

Процессы неогеновой тектоно-магматической активации привели к «растяжению земной коры в тыловой части складчатых Карпат и проявлением кислого и основного вулканизма» и формированию эндогенных золотосодержащих, золото-свинцово-цинковых и серебро-свинцово-цинковых полиметаллических месторождений с золото-кварцевыми, золото-кварцево-березитовыми, золото-адуляр-кварцевыми, золото-серебро-

арголитовой формациями – вулканического пояса Закарпатья. Этот пояс включает в себя Береговский золотоносный район, Вышковский, Раховский, Чивчинский, Верховынский, Яблуневский, Нижневоротский и Черновицкий золоторудные районы [32–38]. Некоторые из этих районов приведены в табл. 2.2. Из рис. 2.5 видно, что месторождения и рудопроявления золото- и серебро-полиметаллических руд (ЗСПР) располагаются во внутренней прибортовой части Закарпатского прогиба в зоне Припаннонского разлома.

Характерным для ЗСПР месторождений Закарпатья является локализация развитых секущих жил, прожилков, зон вкрапленности, линзообразных рудных тел, штокверков, камерных объемов и др., в направлении северо-западного, северо-восточного и субмеридианного направлений. Рудовмещающие породы месторождений окварцованы и адуляризованы (пронизаны кристаллами (друзами) калиевого полевого шпата). В верхних частях месторождений наблюдается в одном случае карбонизация, алунизация, аргиллизация (низкотемпературный метасоматический процесс, обусловленный проявлением поствулканической деятельности, приводящей к замещению исходных минералов пород глинистыми), а также к окремнению и пиритизации. К таким месторождениям относятся: Береговское, Мужиевске, Беганьское, Лопош и др., в другом случае – протекают процессы протолизации (образование минералов, близких по составу к слюде) и пиритизации – Беганское, Баня, Загадочное.

В Добруджинской (V) и Горно-Крымской (IV) провинциях выявлено 4 месторождения и рудопроявления золота и серебра. В целом Карпатский регион (A) включает терригенные формации многоэпиклиналильных зон и авлакогенов (I), Карпатскую гряду вулканогенных формаций области альпийской тектономагматической активации (II), (III), а также терригенные формации чехла платформ (IV).

В процессах гидротермального переноса флюидов золота и серебра принимают участие растворимые минералы цветных металлов – сфалерит, галенит, пирит, халькопирит, арсенопирит, пирротин, марказит и их сульфосоли. В результате гидротер-

мального переноса и окислительно-восстановительного осаждения образуются кристаллы самородного золота, серебра, свинца и меди. Сопутствующие золоту и серебру примеси частично соосаждаются с благородными металлами, понижая их пробы (см. разд. 2.4). В месторождениях полиметаллических руд Закарпатья с увеличением глубины залегания руд возрастает содержание свинца, цинка, причем на нижних горизонтах содержание свинца уменьшается, а цинка возрастает. С увеличением глубины увеличивается также меденосность руд [38]. Такой же механизм образования золото- и сереброносных полиметаллических руд характерен для многих регионов Украины и Евразии в целом.

Как следует из карты, представленной на рис. 2.8, регион Карпат буквально усеян месторождениями и рудопроявлениями золота, серебра и полиметаллических руд. В таблице 2.2 приведены данные о металлогеническом районировании золота в Карпатах. Как видно из таблицы, в Карпатах выявлено 4 структурно-металлогенические провинции, 3 металлогенические зоны, 2 рудных района, 7 рудоносных полей. Всего в Карпатах обнаружено 44 месторождения и рудопроявления золота и серебра с сопутствующими платиноидами и полиметаллами. Так, в Закарпатской (I) металлогенической провинции открыто 22 месторождения и рудопроявления золота, в Карпатской провинции (II) – 3 месторождения, в Мармарошской провинции (III) в Раховском рудоносном районе – 17. В Предкарпатской провинции (IV) в Яблоновском рудном поле – одно месторождение. Месторождения золота в Закарпатье охватывают всю гамму месторождений рудного, коренного и самородного россыпного золота: жильные кварцевые, кварцево-арсенопиритные, кварцево-пиритные, золотоносные жилы, рудные тела, скопления минералов серебра, меди, золота и др. В коренных золоторудных месторождениях наиболее распространен жильный и столбчатый тип. Жилы золота и богатые золотом и серебром столбы рудных тел сформировались в донеогеновый и неогеновые периоды в результате геохимических гидротермальных процессов переноса флюидов с растворенным золотом, сереб-

ром и их неорганическими соединениями Au^0 , AuCl_2^- , $\text{Au}(\text{OH})_2^-$, AuHS^- , AuCl_4^- , AgCl , $\text{Ag}(\text{OH})$, AgCO_3^- [19, 20, 45]. Гидротермальные процессы протекали с сопутствующим метаморфизмом вмещающих пород, а также восстановительными реакциями. Во вмещающих породах в результате геохимических процессов образовывались зерна золота и серебра различного генезиса и величины – от мелкозернистых и крупнозернистых кристаллов золота и серебра до крупных самородков золота. Эти частицы в процессе окислительного действия горячих водных растворов и флюидов на сульфидные породы растворялись, насыщали гидротермальные растворы соответствующими соединениями и в результате миграции и массопереноса, переносились в зоны с пониженным химическим потенциалом, восстанавливались и образовывали жильное золото или вмещающие его столбчатые рудные тела. Особенно высоким окислительным потенциалом по отношению к золоту и серебру обладают сульфидные руды, которые под воздействием различных факторов (кислых кислородсодержащих вод, выветривания под воздействием кислорода, воды и углекислого газа) образуют сульфатные, хлоридно-сульфатные, щелочно-хлоридно-биокарбонатные и карбонатные гидротермальные флюидные растворы, в состав которых входили электролиты цехов и шламы электролитического рафинирования меди [1, 127, 128], а также вторичное сырье на основе отходов черновой меди и приборостроительных заводов [129, 131]. В России в находившемся электронном ломе и других отходах содержатся от 500 до 1000 т вторичного золота и 7-10 тыс. т вторичного серебра. США из вторичного сырья ежегодно производят 746,4 т серебра (около 35 % от общего объема производства) и 6 т платины [132].

Поэтому, как следует из вышеизложенного, реальные ресурсы рудного золота на территории Украины и вторичного золота, рассеянного по различным предприятиям в ломе и скрапе, создают значительный нереализованный потенциал золота. Значительны также запасы золота и серебра поглощены черным рынком [1, 33, 38, 43, 57, 69].

2.7. Рудные регионы мира и стран СНГ

К главным золотодобывающим странам мира можно отнести Китай, США, ЮАР (Юг Африки), Россию, Канаду, Австралию, Гану, Индию, Японию. В мире известно более 1000 месторождений золота. Золотодобычей занимаются практически все страны мира: Бразилия, Мексика, страны Западной Африки, Германия, Франция, Филиппины, были попытки заняться золотодобычей и в Украине и др.

В настоящее время по банковским оценкам в мировом сообществе находится 140–150 тыс. т золота, подавляющая часть которого добыта в 20 веке [76-78]. Из данных рис. 1.6 видно, что добыча золота в течение века с 1800 до 1900 года составляла 200–300 т/год. А в период с 1900 по 2000 г.г. добыча золота также возрастала скачками, сопровождаясь падением добычи в период мировых войн и революций, а также кризисов. При этом наблюдалось и резкое колебание мировых цен на золото, которые в 1999–2001 г.г. составляли 273,09–278,69 \$/унция, в 2004 г. – 409,94 \$/унция, в декабре 2012 г. достигла 1770 \$/унция. При этом мировая добыча золота оставалась стабильной, сохраняясь на уровне 2480–2550 т [78]. Казалось бы, что в период низких цен золотодобывающая промышленность мира должна была сокращать производство «дешевого» золота, повышать чистоту золота и соответственно цену золота, а при более высокой цене – наращивать его производство. Стабилизирующим фактором на мировом рынке золота многие годы выступала золотодобывающая промышленность ЮАР, которая разрабатывала месторождения золотоносных конгломератов района Витватерсранд. В 1970 г. из руд этих месторождений было добыто 1000,4 т золота, что составило 79,1 % от мировой добычи золота в капстранах, на долю которых пришлось лишь 180 т золота [79]. В период 1975–2003 г.г. наблюдалось как повышение мировых цен на золото, так и их падение. Динамика мировой добычи золота в период 1993–2003 г.г. и падения мировых цен на Лондонской бирже металлов показана в таблице 2.11. Как видно, в период 1993–1996 г.г. наблюдался «вялый» рост цен на золото, а начиная с 1997 г. по 2001 г. началось непрерывное, затянувшееся на пять

лет снижение мировой цены на золото, приблизившись к себестоимости извлечения золота, которая составляла в среднем по миру около 248,83 \$/унция (8 \$/г Au) при цене золота 273,09 \$/унция (8,78 \$/г Au). Разность между ценой и себестоимостью добычи унции золота, которая составляла в среднем по миру $273,09 - 248,83 = 24,26$ \$, т.е. меньше 1 доллара на 1 грамм добытого золота ($24,26$ \$: $31,1034$ г = $0,7799$ \$/г Au = $0,8$ \$/г).

Таблица 2.11. Динамика мировой добычи и среднегодовых цен на золото на Лондонской бирже металлов в 1993-2003 гг. (по данным Metal Bulletin за 1993-2003 гг., и обзорам ИАЦ «Минерал» за 1996-2003) [137]

Годы	Цены, олл./унция	Цены, долл./г	Добыча, т
1993	359,87	11,57	2202,5
1994	384,03	12,347	2215,8
1995	384,19	12,352	2207,5
1996	387,86	12,47	2264,9
1997	331,25	10,65	2437,5
1998	293,93	9,45	2497,8
1999	278,69	8,96	2514,3
2000	260,65	8,98	2540,9
2001	273,09	8,78	2555,6
2002	309,79	9,96	2500,6
2003	363,60	11,69	2480

Несмотря на низкую прибыль, добыча золота росла и достигла максимума, как видно из таблицы 2.11, в 2001 г. и снова начался рост добычи золота в связи с открытием крупных месторождений золота в Перу, Чили, Аргентине, Мали, Гане, Танзании, Филиппинах, Индонезии, Монголии, Китае и многих других странах.

Каждое из открытых месторождений имело суммарный рудный потенциал, превышающий 200 т золота. Применительно к золоторудным месторождениям, под суммарным рудным потенциалом, принимается по [137] сумма подсчитанных остаточных запасов и извлеченного золота, с граничным рубежом в 200 т,

который был выбран в связи с тем, что он отделяет наиболее крупные месторождения с годовым извлечением золота преимущественно от 20 до 50 т от прочих менее значимых месторождений.

В таблице 2.12 приведены основные статистические данные об открытых или начатых эксплуатироваться богатых рудных месторождений по данным Е.М. Некрасова [179], М.М. Константинова с сотрудрн. [80], Е.М. Некрасова [139], Ю.Г. Сафонова [140], а также других источников [141–143].

Таблица 2.12. Основные статистические сведения о крупных золоторудных и золотосодержащих месторождениях мира по данным [137]

Месторождения, страна (в скобках – даты начала и конца эксплуатации)	ГПТ*	Накопленная добыча Au к началу 2004 г, т	Остаточные общие запасы Au (т) и содержания Au (г/т) на начало 2004 г	Суммарный рудный потенциал (ресурсы) месторождения, т	Производство золота в 2002 г., т
1	2	3	4	5	6
Рошия-Монтане, Румыния (с исторических времен)	1	100-150	458, 1,3 г/т	Около 600	0,4
Багио, Филиппины (с 1925–1929)	1	330	25-40, 2,5-40 г/т	360	1,5-1,8
Хишикари, Япония (с 1986 г.)	1	1,30	110, 25-10 г/т	240	8,6
Лихир, Папуа-Новая Гвинея (с 1997 г.)	1	117	1154, 2,69 г/т	1270	18,9
Поргера, Папуа-Новая Гвинея (с 1990 г.)	1	335	175, 3,3 г/т	510	15,3 (обычно 18-20)
Эскей-Крик, Канада (с 1995 г.)	1	96	40, 31,5 г/т	130	11,15
Крипл-Крик, США (1885-1962 г.г., с 1996 г.)	1	653+43 = 696	139, 0,6-1,02 г/т	830	7,0
Раунд-Маунтин, США (с 1980 г.)	1	350	60, 0,6 г/т	Около 410	23,5
Пуэбло-Вьехо, Доминиканская Республика (1973-1994 г.г.)	1	171	544, 2,2 г/т	720. с ресурсами – 800	0
Паскуа-Лама-Веладеро, Чили – Аргентина	1	0	802, 1,46-1,83 г/т и 20, 1,2 г/т	Около 820	0

1	2	3	4	5	6
Янакоча, Перу (с 1993 г.)	1	470	980, 0,6 г/т	1450, с ресурсами – до 1600	71,1
Пьерина, Перу (с 1998 г.)	1	140	95, 1,55 г/т	Около 250	27,9
Лагунас-Норте (Альго-Чикама), Перу	1	0	225, 1,4 г/т	С ресурсами – 345-420	0
Балей-Тсеевское, Россия (1929-1995 г.г.)	1	375	90, 2,9-7,1 г/т	Около 470	0
Купол, Россия	1	0	189, 18,4-22,34 г/т	С ресурсами – более 250	0
Всего по типу	1		5101	8230	189
Бакырчик, Казахстан (с 1997 г.)	2	3-5	534, 6,5-6,9 г/т; (с ресурсами – до 1000 т)	540	0,3
Кумтор, Киргизия (с конца 1996 г.)	2	133	380; 3,2-3,6 г/т	510	16,4 (обычно 18-22)
Мурунтау, Узбекистан (с 1968 г.)	2	1480-1520 (до глубины около 350 м)	1700-1750, 2,8 г/т (+ресурсы 1400 т)	3180-3270 (+ресурсы 1400 т)	56,0
Телфер, Австралия (с 1977 г.)	2	167	572-671, 1,2-2 г/т	740-840	0-5
Морила, Мали (с 2000 г.)	2	81	135, 3,75 г/т	220	32,7
Ашанти, Гана (с 1897-1898 г.г.)	2	855 (по другим данным – 755)	356, 6,1 г/т	1200	16,7
Сухой Лог, Россия	2	0	1046-1100, 2,7 г/т	До 1100	0
Нежданинское, Россия (с 1993-1995 г.г.)	2	12	481-500, 5,0 г/т	Около 500	1,3-1,6
Наталкинское, Россия (с 1952 г.)	2	74	400, 2,2-4,0 г/т	500, с ресурсами – до 1000	1,2
Майское, Россия	2	0	277, 11,3 г/т	Около 300	0
Ключус, Россия	2	0	178, 8,5 г/т	С ресурсами – 300	0

1	2	3	4	5	6
Всего по типу	2		6262	9280	133,5
Колар, Индия (с исторических времен)	3	Около 850	1025, 3-4 г/г	Около 900	0
Калгурли, Австралия (с 1881 г.)	3	1530	410, 2,1 г/г	1950	22,4
Буланхул, Танзания (с 2001 г.) 3 24	3	24	340, 11,5-12,2 г/г	3600	11,1
Хемло, Канада (с 1985 г.)	3	497	115-120, 4,5-8 г/г	620	33-38
Поркьюпайн (холлинд- жер и Мак-Интайр), Канада (1910-1980 г.г.)	3	974	0	974	0
Доум, Канада (с 1910 г)	3	420-430	41, 1,6 г/г	450-470	Около 6,0
Керр-Эдсон, Канада (1938-1998 г.г.)	3	325	10, 3,5 г/г	330	0
Кемпбелл (Кампбелл- Дикенсон), Канада (с 1976 г)	3	205	60, 14-16,5	270	5-7
Всего по типу	4		1006	5874	84,5
Хомстек, США (1876- 2000 гг)	4	1245	43, 5,9 г/г	1280	0
Карлин, США (1968- 1984 г.г., с 1992-1993 гг)	4	110-130+385	Около 60-80, 1,2-1,5 г/г	Около 570	32,0
Голдстрайк, США (с 1987 г)	4	615	537, 4,9 г/г	1150	43,85
Голд-Кворри, США (с 1985 г)	4	Около 200	Около 100, 1,5-1,7 г/г	Около 300	8,0
Мейкл, США (с 1996 г.)	4	165	116, 10, 6-12,9 г/г	280	19,9
Твин-Крикс, США (с 1996 г.)	4	214	115, 2,6-2,7 г/г	330	28,0
Джеррит-Каньон, США (с 1981 г.)	4	180	70, 2,8-9,6 г/г	250	10,5
Пайплайн-Южный Пайплайн, США (с 1993 г.)	4	217	171, 1,2 г/г	390	33,6
Морру-Велью, Бразилия (с конца 19 века)	4	402	Около 40 (с ресурсами – до 150), 6,6 г/г	Около 450, с ресурсами – до 600	6,4

1	2	3	4	5	6
Олимпиада, Россия (с 1985 г.)	4,8	155	550, первичные руды – 2,7 г/т	Около 700	30
Всего по типу	4		1822	5700	212,2
Васильковское, Казахстан (опытно – с 2000 г.)	5	1-2	382, 2,9 г/т	380	0
Садьола, Мали (с 1997 г.)	5	109	237, 2,4 г/т	350	14,9
Ред-Лейк, Канада (с 1948 по 1996г.г с 2000 г.)	5	96,5+54,0=150	121, 42,2 г/т и 35, 17,1 г/т	300	16,4
Всего по типу	5		740	1030	31,3
Бестюбе, Казахстан (с1934-1936 г.г.)	6	60-75	194, 3,5-6,3 г/т	270	0,8
Гейта, Танзания (1935-1966 г.г., с 2000 г.)	6	22+61=83	270, 3,5 г/т	350	18,0
Керкленд-Лейк, Канада (1912-199 г.г.)	6	751	0	751	0
Сигма-Ламак, Канада (1953-1998 г.г.)	6	273	30, 2,6 г/т	300	0
Всего по типу	6	169	494	1671	18,8
Бендиго, Австралия (1853-1955 г.г.)	7	695	395, 12 г/т	1100	0
Боддингтон, Австралия (1987-2002 г.г.)	8	153	339, 0,87 г/т	500	0 (обычно 5-9)
Грасберг, Индонезия (с 1990 г.)	9	792	2646, 0,98-1,05 г/т	3450	91,4
Бату-Хайжу, Индонезия (с 1999 г.)	9	45	310, 0,41 г/т	Около 350	8,6 (обычно 12)
Ую-Толгой, Монголия	9	0	580, 0,18-0,86 г/т	С ресурсами – около 800	0
Фар-Саутист, Филиппины (1936-1990 г.г с перерывами)	9	112	750-865, 0,8-1,3 г/т	Около 1000	0
Кальмакыр, Узбекистан (с 1975-1977 г.г.)	9	165-175	Около 1350, 0,5-0,6 г/т	Около 1500	13,0
Ок-Теди, Папуа-Новая (с 1985)	9	220	262-786, 0,65-0,94 г/т	Около 600	16,2

1	2	3	4	5	6
Пангуна, Папуа-Новая Гвинея (1972-1988 г.г. рудник Бугенвил)	9	305	325, 0,47 г/т	630	0
Олимпик-Дем, Австралия (с 1988 г.)	9	15-20	350, 0,6-0,7 г/т	Около 370, с ресурсами – до 500-600	1,5-2,0
Бингхем, США (с 1904 г.)	9	Около 520	Около 350, 0,3-0,36 г/т	Около 900	12,8
Бахо-де-ла-Алумбера, Аргентина (с 1997 г.)	9	110	250-280, 0,5-0,65 г/т	Около 400	23,6
Серро-Касале, Чили	9	0	850, 0,71 г/т	С ресурсами – около 1000	0
Салобо, Бразилия (опытно – с 1998-1999 г.г.)	9	8-10	470, 0,6 г/т	С ресурсами – до 950 т	1,5-2,5
Всего по типу	9		9162	11950	173,5
Итого по группе			25321	45585	849,8
Мировые значения			49270	130000	2501
Доля группы от мировых значений			51,4%	35,1%	34,0%

*Примечание: * – геолого-промышленные типы золоторудных месторождений выделены в соответствии с уточненной их систематикой (Некрасов, 2001) и обозначены цифрами:*

1 – эпitherмальные месторождения золото-серебряных и золото-теллуридных руд, пространственно связанные с вулканотектоническими перестройками;

2 – месторождения в углеродистых породах песчанико-сланцевых формаций;

3 – месторождения в регионально метаморфизованных, терригенно-вулканогенных породах арсейских зеленосланцевых (зеленокаменных) поясов;

4 – пластовые и субпластовые месторождения джаспероидных руд в породах терригенно-карбонатных формаций;

5 – месторождения в тектонически деформированных эндо- и экзоконтактных зонах интрузивных (преимущественно гранитоидных) массивов;

6 – месторождения в хрупких геологических образованиях – штоках, дайках и пластах кварцитов;

7 – месторождения седловидных золоторудных тел в шарнирах складок песчанико-сланцевых пород;

8 – месторождения золотоносных кор выветривания;

9 – золотосодержащие месторождения медно-порфириновых руд.

Наименьшими запасами отличаются месторождения седловидных золоторудных тел в шарнирах складок (Бендиго, Австралия), а также месторождения, заключенные в хрупких геологических образованиях — в конгломератах, штоках, дайках и пластах кварцитов (лидер типа — Гейта, Танзания). По данным [137] промежуточное положение занимают крупные месторождения прочих важных ГПТ: 1) месторождения в регионально метаморфизованных терригенно—вулканогенных породах архейских зеленосланцевых поясов (лидер типа — месторождение Калгари, Австралия); 2) пластовые и субпластовые месторождения джаспероидных руд в породах терригенно—карбонатных формаций (Голдстрайк, США); 3) месторождения золотоносных кор выветривания (Олимпиада, Россия) и другие. Нашли широкое распространение в мире и в России богатые золоторудные месторождения.

Гидротермальные месторождения золота соизмеримы по интенсивности рудообразования золота с периодами позднеархейской, протерозойской, палеозойской, мезозойской и кайнозойской металлогенических эпох [144—147]. В обзорной работе [147] показано, что гидротермальные месторождения золота образуют наиболее представительную группу месторождений этого генетического класса. Теория гидротермального рудообразования основывается на представлениях о составе и физико—химических свойствах рудоносных и металлоносных растворов, рудообразующих флюидов, которые позволяют познать условия и механизмы рудоотложения золота [144-159].

Как отмечено в работе [146], представление о длительности и последовательности образования стратиформных рудных месторождений обусловлено эндогенным рудообразованием. В последние годы введено в оборот представление о физико—химической сущности процессов рудообразования как об источниках рудных элементов. Полученные в последние годы результаты по изотопной геохимии и геохронологии минералов, составов пород и руд, проявлениях рудного магматизма и метаморфизма, глубинного трещинообразования, позволили получить убедительные доказательства о длительных периодах фор-

мирования месторождений, достигающих десятки и сотни миллионов лет. Последнее обусловлено основными процессами диффузионного переноса соединений золота и серебра. Ранее существовали представления о быстротечности возникновения месторождений, занимающих периоды времени, равные десяткам, сотням тысяч и первых миллионов лет [145, 146]. В [146] проанализированы данные по длительности формирования – рифейских, палеозойских и мезозойских месторождений. По геологическому словарю [30] – рифей, рифейский комплекс разделен на четыре части: нижний рифей (Р.) (1550–1300 млн. лет); средний Р. (1300–1000 млн. лет); верхний Р. (1000–650 млн. лет), и терминальный Р., равный (650–550 млн. лет). Терминальный Р. называют еще венд и рассматривают его как самостоятельный – вендский период. Палеозойская эра – первая после докембрия эра в геологической истории Земли, имеет продолжительность 320–325 млн. лет, а мезозойская эра – вторая после докембрия имеет продолжительность 160–170 млн. лет [30]. «Рифейские», «палеозойские» и «мезозойские» месторождения золота обрамляют Сибирскую платформу, включающую Енисейский кряж, Восточные Саяны, Прибайкалье, Становой хребет в пределах которых располагаются такие крупные месторождения золота как Олимпиада, Зун–Холба, Сухой Лог, Бамское, Куранахское.

Длительность развития большинства перечисленных месторождений Сибири было растянуто на период 500 млн. – 2 млрд. лет, который охватывает интервал времени от рифея, до мезозоя. Так, месторождение Сухой Лог формировалось 700 млн. лет [144]. Процесс образования этого месторождения подразделяется на следующие эпохи рудогенеза: 1) раннебайкальская эпоха, 2) позднебайкальская (см. рис. 2.26) и 3) калидонская эпоха, 4) черцинская эпоха (300–246 млн. лет), 5) мезозойская и 6) кайназойская эпохи. Эпохи 5 и 6 относятся к периоду преобразований и включают химические и электрохимические процессы переноса и концентрирования золота [143].

Аналогичным образом по [146] длительно развивалось оруднение золота, связанное с черносланцевыми формациями, в очень многих регионах мира, указанных на карте распростране-

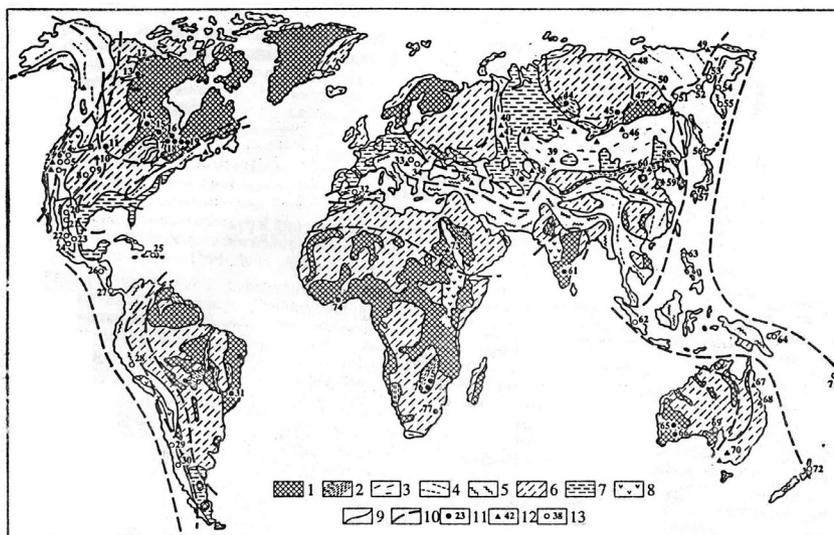


Рис. 2.26. Карта распространения гидротермальных золоторудных месторождений. 1 – щиты; 2-4 – области складчатости: протерозойской (2), палеозойской (3), мезозойской (4); 5 – кайнозойские вулканические пояса, складчатые зоны; 6 – осадочный чехол древних платформ; 7 – осадочный чехол эпипалеозойских платформ; 8 – крупные поля эффузивов; 9 – границы древних платформ срединных массивов; 10 – контуры провинций преимущественного распространения месторождений одной генетической группы; 11-13 – месторождения; гипо-мезотермальные (11), мезотермальные (12), эпитермальные (13). Названия месторождений: 1 – Джуно, 2 – Грасс Вэлли, 3 – Мазер Лод, 4 – Карлин, Пост Бетце, 5 – Раунд Маунтин, 6 – Комсток, 7 – Голдфилд, 8 – Теллурид Сильвертон, 9 – Крипл-Крик, 10 – Сентрал Сити – Айдахо Спрингс, 11 – Хоум-стейк, 12 – Лупин, 13 – Джант Йеллоунайф, 14 – Ред Лейк, 15 – Хемло, 16 – Поркьюпайн, 17 – Керкленд Лейк, 18 – Кер Эдисон (Лардер Лейк), 19 – Роян Йоранда, Сигма, Малартик, 20 – Окампо, 21 – Парраль, 22 – Эль Оро, 23 – Гуанахуата, 24 – Пачука, 25 – Пуэбль-Вьехо, 26 – Розария, 27 – Белла Виста, 28 – Оркопана, 29 – Кочпа, 30 – Эль Индио, 31 – Морру-Велью, 32 – Радаквиллар, 33 – Высокий Таурн, 34 – Рошия Монтана, 35 – Банска Штявница, 36 – Зодское, 37 – Мурунтау, 38 – Кочбулак, 39 – Бакырчик, 40 – Березовское, 41 – Кочкарь, 42 – Васильковское, 43 – Саралинское, 44 – Советское, Олимпиада, 45 – Сухой Лог, 46 – Балей-Дарасун, 47 – Лебединское, Куранахское, 48 – Кулар, 49 – Майское, 50 – Нежданинское, 51 – Хаканджа, 52 – Дукат, 53 – Кубака, 54 – Аметистовое, 55 – Агинское, 56 – Кономаи, 57 – Хишикири, 58 – Цзайпигоу, 59 – Линглонг, 60 – Ниуксиниен, 61 – Колар, 62 – Лебонг Доног, 63 – Лепонто, 64 – Лэндолэм, 65 – Калгурли, 66 – Норсмен, 67 – Чартерс-Таурс, 68 – Гимпи, 69 – Олимпик Дэм, 70 – Бендиго-Балларат, 71 – Тавуа, 72 – Хаураки, 73 – Гебейт, 74 – Ашанти (Оубаси), 75 – Кем Мотор, 76 – Глоб-Феникс, 77 – Витватерсранд.

ния гидротермальных золоторудных месторождений, приведенной на рис. 2.26, насчитывающих 77 месторождений [147]. Автором [147] предложено следующее подразделение месторождений золота: рудопроявления Au до 1 т; мелкие месторождения – от 1 до 10 т; средние от 10 до 100 т; крупные – от 100 до 500 т, сверхкрупные от 500 до 1000 т и гиганты – свыше 1000 т. К последним относятся рудные поля и месторождения Поркьюпайн, Калгурли, Хоумстейк, Сухой Лог, Мурунтау, Голден Куарри, Лэдолэм, Витватерсранд и др. Число сверхкрупных месторождений в мире около 21, а крупных около 70. Соотношение численности месторождений различных порядков по [147] примерно равно: 1 : 10 : 40 : 60 при общем количестве значимых гидротермальных месторождений 1500, содержащих 110 тыс. т золота. С учетом запасов Витватерсранда (80 тыс. т) в них заключено 180 тыс. т золота.

В табл. 2.13 суммированы автором [137] данные, касающиеся каждого геологопромышленного типа (ГПТ) месторождения. Расположение типов месторождений по убыванию текущей добычи и сопоставление их между собой по остаточным запасам и рудному потенциалу позволили оценить промышленную значимость каждого типа месторождения золота. Этому помогли вычисленные среднестатистические рудные потенциалы и расчетная среднестатистическая добыча золота как в целом для всей группы месторождений, так и для каждого типа месторождения золота. Превышение среднестатистического рудного потенциала месторождения повышает промышленную значимость типа и представляющих его месторождений.

Среднее содержание золота в литосфере составляет $4,3 \cdot 10^{-7}$ % по массе. За всю историю человечества добыто 166,6 тис. т золота (оценка на 2012 г.). Потребность золота в 2020 г. составит в объеме 2083 т, а в 2030 – 3034 т.

Проанализированный статистический материал, собранный в табл. 2.11–2.13 автор [137] показал следующее: В совокупности на золоторудных рудниках, эксплуатирующих месторождения рассматриваемой группы (табл. 2.16) ежегодно (без золотоносных конгломератов ЮАР), производится более 850 т золота или

34,4 % мировой добычи (в 2002 г – 849,8 т). Причем, планируемая добыча на строящихся (и намечаемых к строительству) рудниках позволяет утверждать, что в ближайшие 3–5 лет добыча золота возрастет примерно до 1000 т и доля его в мировой добыче достигнет или даже превысит 40 %.

Из анализа приведенных данных выясняется также, что доля остаточных запасов золота рассматриваемой группы превышает половину мировых подтвержденных запасов (49270 т на начало 2003 г). Учитывая планируемое освоение таких крупных месторождений мира, как Паскуа–Лама–Веладеро, Пуэбло–Вьехо, Лагунас–Норте, Купол и Наталкинское, Сухой Лог (в России), Ую–Толгой, Серо–Касале, Салобо и других (табл. 2.12) следует ожидать в самое ближайшее время увеличения добычи золота из месторождений золота. Лидером первого из названных типов выступает гигант Мурунтау, а второго – месторождение Янакоча (Перу) с суммой остаточных запасов и извлеченного золота более 1450 т (табл. 2.13).

Среднестатистическое месторождение группы лидера характеризуется рудным потенциалом, составляющим 700 т золота, и добычей золота более 13 т. Известно, что рудный потенциал отражает промышленную значимость каждого ПГТ месторождений. Выше среднестатистических показателей потенциал только трех типов – медно–порфириновых с попутным золотом и двух собственно золоторудных (типы 2 и 3, табл. 2.12). Один из них представлен месторождениями в углеродистых песчанико–сланцевых толщах (2), второй – в регионально метаморфизованных терригенно–вулканогенных породах архейских зеленосланцевых (зеленокаменных) поясов (3). Вместе с тем, последние – архейские месторождения наиболее истощены. На каждое из них в среднем приходится только 126 т остаточных запасов золота (хотя остаточные запасы «лидера» типа – Калгурли – 410 т). Признаки истощения намечаются также для другого, казалось бы очень важного ГПТ месторождения. Эти месторождения джаспероидных руд, заключенные в породах терригенно–карбонатных формаций. Этот тип по [137] лидирует при добыче золота – доля ее составляет четверть от извлекаемого золота. Однако

на самом деле, при суммарном рудном потенциале более 5200 т золота, остаточные запасы данного типа составляют только немного более трети – 1830 т. В результате средняя обеспеченность остаточными запасами золота месторождений этого типа, (развитых преимущественно на территории США), явно недостаточна – около 7 лет (при среднегодовом погашении запасов примерно 270 т). Это позволяет прогнозировать сокращение добычи золота в США в ближайшие годы.

Таким образом, статистическая обработка материала может служить основанием для прогнозов уровня будущей добычи золота.

По [137] среднестатистическая добыча золота (13 т) является рубежом, позволяющим предварительно оценивать также возможную масштабность разведываемых месторождений, оптимальную производительность будущих рудников, а косвенно – значимость геологопромышленного типа (ГПТ). Следует отметить, что добычей, превышающей среднестатистическую, обладают месторождения всего двух типов – пластовые и субпластовые месторождения джаспероидных руд в терригенно – карбонатных толщах и конгломератах золотосодержащих месторождений медно–порфириновых руд. Среднестатистическая расчетная добыча служит рубежом, характеризующим месторождения с более простой морфологией и условиями залегания руд, что позволяет вести масштабную карьерную отработку их.

По доле добычи золота, приходящейся на каждый геологопромышленный тип ГПТ месторождений, вне конкуренции выступают три из них. В первую очередь, это упомянутый выше тип месторождений джаспероидных руд. На лидирующем по добыче месторождении – Голдстрайк (США) в 2002 г было извлечено 43,85 т благородного металла (табл. 2.13). Второе и третье места принадлежат: а) эпитермальным месторождениям и б) золотосодержащим широко распространенным медно–порфириновым месторождениям. В 2002 г из руд крупных эпитермальных золоторудных месторождений получено 189 т золота (22,2 % от совокупной добычи группы) и из медно–порфириновых руд – 173,5 т (19,3 %) попутного металла. Напомним, что лидером по

Таблица 2.13. Основные характеристики крупных золоторудных месторождений, принадлежащих к различным геолого-промышленным типам (расположены по совокупной добыче, приходящейся на тип) [137]

Типы*	Количество оцененных-месторождений	Остаточные запасы Au и доля их к рудному потенциалу типа, т/%	Суммарный потенциал Au, т	Средне-статистический рудный потенциал Au для одного месторождения, т	Совокупная добыча Au, приходящаяся на тип (в 2002 г.), т	Совокупная добыча Au на одном месторождении, т
4	10	1822/32	5700	570	212,2	21
1	15	5101/62	8230	550	189	12,6
9	12	9162/76,7	11950	995	173,5	14,4
2	11	6262/67,5	9280	845	133,5	12,1
3	8	1006,17	5870	735	84,5	10,5
5	3	740/71,8	1030	345	31,3	10,4
6	14	494/29,6	1670	415	18,8	4,7
8	1	339/67,8	500	340	5-9	5-9
7	1	395/36	1100	395	0	—
Всего	65	25321/55,5	45580	700	849,8	13,0
Доля от мировых, %		51,4	35,1		34,4	

добыче среди эпitherмальных месторождений выступает высоко-рентабельный рудник Янакоча (Перу, в 2002 г добыто 71,1 т золота), а по попутному золоту – индонезийский Грасберг.

В мире к 2000 г добыча золота составляла 2544,6 т/год, а в 2010 г, как отмечалось выше, достигла исторического рекорда, равного 2652 т/год. Максимальное количество золота за столетие было добыто на месторождении Южной Африки – ЮАР, в Витватерсранде, равное 36600 т. В течение XIX века добыча золота выросла с 200–300 т в год до 2544,6 т, т.е. в 12,7–8,5 раз. Прогнозные ресурсы золота на начало 2011 г оцениваются в 170–190 тыс. т, а общие установленные запасы составляют с

Витватерсрандом близко 110 тыс. т. Высокие темпы добычи золота, достигнутые в 2010 г (2652 т), позволяют считать, что запасов золота в рудах хватит только на 40 лет, а с доразведкой и открытием новых месторождений не более, чем на 60 лет, т.е. только на XXI век. Следует отметить, что наземные запасы золота в мире на конец XX в (1997 г) составляли 134800 т Au.

Известный золотовед Н.В. Петровская золотоносные регионы мира разделила на четыре мегазоны, приведенные на рис. 2.27 [29]: I – Северная, расположена по краям континентов Лавразийской группы, II – Серединная, III – Южная и IV – Тихоокеанский пояс. В мегазоне возрастает роль более давнего и глубинного золотого оруднения в различных мегазонах золотой минерализации и которая развивалась в разное время и на разных глубинах земной коры. Месторождения золота Северной и Южной мегазон формировались в докембрии (3,3 млрд. лет до н.э.) и раннем палеозое (320–325 млн.лет до н.э.) на флангах зон до мезозоя (70–185 млн.лет до н.э.), продолжительностью: мел – 70, а триас 40 млн. лет) преимущественно на больших (до 10 км) и изредка средних (3,5–5 км) глубинах. Этим мегазонам золота принадлежит будущее золотодобычи XXII века.

Именно в архейских породах образовались зеленокаменные пояса, представляющие собой кварцевые малосульфидные золотосодержащие рудные тела в виде длинных мощных жильных зон и поэтому проявляющие способность к накоплению золота в результате золотой минерализации с участием гидротермальных растворов (высокотемпературных флюидов). Интересная модель физико–химических процессов растворения, переноса и отложения золота в эпитермальных золото–серебряных месторождений рассмотрена в работе [17]. Физико–химические процессы приводили в итоге к разрушению слоев, горизонтально расположенных пиритов и переводили золото в раствор в виде бисульфитных или хлоридных комплексов. Со временем образовавшиеся растворы по системе капилляров поднимались вверх, создавая конвекционные модели рудообразования в мантии земли и на дне морских и океанических бассейнов. Детальный анализ конвекционных золотоносных систем дан М.М.

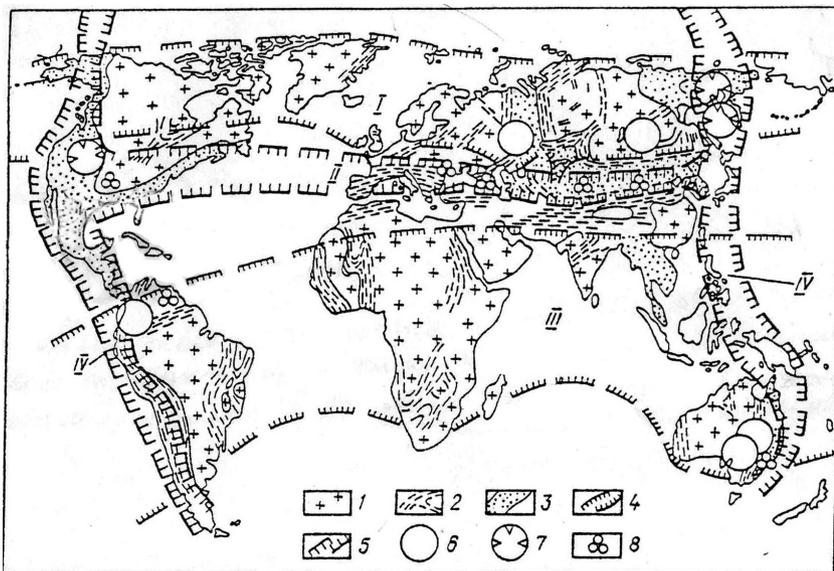


Рис. 2.27. Расположение трансконтинентальных золотоносных мегазон и области концентрации самородков золота [29]
 I – Северная, II – Серединная, III – Южная, VI – Тихоокеанский пояс;
 1 – дорифейская платформа (1550 млн. лет до н.э.) с поясами раннебайкальской складчатости и областями протерозойской (570–2600 лет до н.э.) тектоно-магматической активизации тектонических движений; 2 – зоны авлакогенов (вытянутые прогибы и зоны высокой подвижности); 3 – геосинклинальные пояса (складчатые зоны и зоны рифтогенеза (от позднего протерозоя (1700 млн. лет до н.э.) до кайнозойской эры (60–70 млн. лет до н.э.)); 4 – возможные границы мегазон глубинного и среднеглубинного оруднения; 5 – границы мегазон преимущественного распространения малоглубинной золото- и серебросодержащей минерализации; районы сосредоточения самородков золота; 6 – средних, больших и ксеноморфных; 7 – тех же и гемидиморфных, частично кокардового строения; 8 – преимущественно мелких геммидиоморфных и идиоморфных (кристаллы, дендриты, дендритоиды, их сростки).

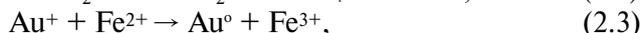
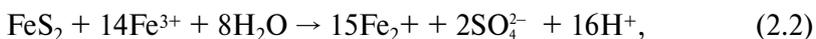
Константиновым [134, 135] и рассмотрен в монографиях и статьях многих авторов [134–150]. Доказано, что конвекционное рудообразование протекает как на дне океана, так и на суше. В

геологии золота оно широко распространено и существенно различается между собой по масштабу, глубине протекания и механизму этого процесса [133–146].

По [138] все многообразие конвекционных рудообразующих систем можно представить следующими группами: а) золотоносные латериты; б) «белые курильщики», в) современные геотермальные системы; г) постплутоническая конвекция; д) магматическая конвекция (осадочные бассейны с терригенным заполнением).

Золотоносные латериты – породы, являющиеся элювиальным продуктом физико–химического выветривания алюмосиликатов в условиях жаркого и влажного климата [136]. Состоит латерит из каолинита, окислов железа, двуокиси титана, магнетита, галлуазита $\{A_{14}[(OH)_8Si_4O_{10}] \cdot (H_2O)_4\}$. Латериты, развитые на ультраосновных породах, богатых соединениями железа, силикатным никелем, кобальтом, хромом, имеющих кислый характер, содержат значительные количества золота и серебра (Австралия, Гана, Бразилия, Южная Индия и др.). Латериты обладают окислительно–восстановительными свойствами, и поэтому в них растворяются соединения золота и серебра, которые мигрируют, окисляются и восстанавливаются (золото) с образованием частиц, имеющих форму, близкую к сферической, с многочисленными коррозионными ямками различной глубины и разными схемами расположения на поверхности. Последнее обусловлено тем, что образующаяся окислительно–восстановительная система золото металлическое–раствор солей золота имеет различный оксредпотенциал и, как следствие, различную ЭДС образовавшейся электрохимической системы Au/AuX_i . В зависимости от ЭДС этой системы, концентрационных факторов, гидродинамики переноса соединений золота (или серебра) образовывались нитевидные или «проводочные» текстуры, дендритные или лепесткообразные, сферические частицы золота или серебра, пористые слои или монолитные слои на поверхности «кирпичика» из золота или «полированной плоскости» золота различного генезиса.

Как отмечалось выше, на рис. 2.27 приведена карта мира распространения гидротермальных золоторудных месторождений, в формировании которых всегда участвуют магматические процессы в кислых нейтральных или щелочных породах. Обогащение пород золотом, серебром или платиноидами до промышленных содержаний происходит в результате диффузионных переносов драгметаллов в форме тиосульфидных или хлоридных комплексных ионов водных растворов и их циркуляции в замкнутом пространстве при температурах от 900 °С со снижением постепенно до 600, 300, 200 °С и даже 100 °С [141]. При этом протекают оксидные реакции (2.2), (2.3) с образованием восстановителя (Fe^{2+}) и элементного золота:



которое может растворяться под действием окислителей (H_2O_2 , KMnO_4 , O_2 , Na_2O_2 , Fe_3O_4) и переотлагаться с повышением чистоты.

Механизмы конвекционного рудообразования детально рассмотрены в работах [137–144]. Представляют интерес «белые курильщики» – глубинные морские сульфидные образования с повышенными содержаниями барита и кремнезема по периферии сульфидных построек, обогащенных золотом до 20 г/т и серебром до 545 г/т [137].

В обогащенном золотом месторождении вблизи поднятия острова Франклин (острова Папуа, Новая Гвинея) общий объем гидротермальных пиков и насыпей Fe–Mn–Si–оксидов превышает по мощности (толщине) несколько метров и составляет 100–200 м по простиранию. Подобные месторождения золота распространяются до глубины 2143–2366 м вблизи поднятия острова Франклин, представляющего собой субмаринный базальт–андезитовый вулкан с редкими залежами натриевых риолитов, локализованных вблизи западных окончаний оси спрединга дна моря бассейна Вудларк. Некоторые каналы с простиранием 20–30°, содержат слабокислый чистый флюид, пред-

ставленный смесью морской воды и конечных гидротерм, имеющих в месте излияния температуру 270–350 °С [137].

Состав конечного флюида аналогичен таковому в срединно–океанических «черных курильщиках», не обедненных серой. Некоторые из продуктов окисления имеют возраст около 200 лет, а месторождения формировались в период закрытых стадий вулканической деятельности, в основном после образования эксплозивной кальдеры на вершине морского поднятия. «Отмершие» богатые золотом барит–кремнистые каналы с вкрапленностью сульфидов размещаются на вершине кальдеры [137]. Аналогичные образования могут подстилать Fe–Mn–Si–отложения, состоящие, главным образом, из кремнесодержащих железистых оксид–гидроксидных фаз. Вблизи действующих вулканов фауна не найдена, однако микроструктура слагающих их отложений подтверждает, что биогенетические процессы могли играть важную роль на ранних стадиях накопления золота.

Следует отметить, что известные 1200 больших месторождений золота в мире детально описаны в литературе. Причем, золото и серебро со времен глубокой древности рассматривали, как интегральную форму богатства, а также как металлы для чеканки монет. Поэтому практически все страны мира, расположенные в Северной и Южной Америке, Африке, Австралии, Азии (Сибирь, Китай, Индия и др.) и в Европе [300] занимались и занимаются поисками месторождений золота, серебра и платиноидов и организацией их извлечения в короткие сроки соответствующими отраслями промышленности. В наши дни в связи с применением золота и благородных металлов в новой технике актуальность добычи золота и благородных металлов неимоверно возросла. Средние затраты на организацию экологически чистого производства золота от руды до слитка металла 999 пробы зависят от региона и составляют (долл. США): в Мексике – 10 млн., с окупаемостью 2 мес., в Канаде – 50 млн., с окупаемостью 0,5 года, в странах СНГ в зависимости от масштаба производства составляют 100–250 млн. долл., а окупаемость затрат, как следует из мировой практики составит не более 1–3 лет.

Известно, что в морской воде содержится $4 \cdot 10^{-9}$ г/л золота и $3 \cdot 10^{-7}$ г/л серебра. Если учесть, что моря покрывают $3,63 \cdot 10^8$ км² земной поверхности (71 %) и содержат $1,44 \cdot 10^{18}$ т воды, то легко подсчитать, что в морской воде содержится $5,76 \cdot 10^6$ т золота и $4,32 \cdot 10^8$ т серебра. Следовательно, на каждого жителя планеты Земля приходится 1,15 кг «морского золота» и 86 кг «морского серебра».

Известны попытки Германии (Ф. Габер) после первой Мировой войны наладить извлечение золота из морской воды, однако себестоимость такого золота, в то время была выше его мировой цены (19\$/унция), а нынешняя цена золота 1760-1730 \$/унция золота. Разработанный в 1973 г экстракционно-атомно-адсорбционный метод извлечения одного только золота из морской воды также оказался нерентабельным. В настоящее время доказано, что разработка количественных технологий извлечения из морской воды серебра, редких металлов и золота окажется рентабельной, особенно учитывая, что унция золота в наше время стоит 1760\$ и прогнозируется, что цена золота достигнет скоро 2000-2300\$/унция.

Представляет интерес поведение золота в морской воде. Вступает ли золото в обменные реакции с гео- и биосферой морей и океанов? Известно, что в 1873 г с целью изучения дна океана было совершено кругосветное плавание на корабле «Челленджер». В итоге было открыты черные конкреции оксида марганца, которые содержат помимо марганца до 1,5-2,0 % меди, серебра, золота, никеля и др. Исторически земная кора прошла сложный путь развития. Многие участки суши в прошлом были дном морей или океанов. В результате осадочных процессов образовались карбонатные осадки, например, марганца. А в результате жизнедеятельности конкреций образовались полиметаллические оксидные концентраты марганцевых, марганцево-никелевых, железо-марганцевых руд, содержащих также в заметных количествах медь, кобальт, теллур, кадмий, свинец и др. Образование карбонатных осадков марганца проходило через стадию формирования объемных осадков, обладающих высокой адсорбционной способностью. Высокой адсорб-

ционной емкостью к ионам золота обладает двуокись марганца. На юге Украины в Приазовье—Приднепровье в процессе эволюции природной системы морская вода — морское дно образовались богатые марганцем руды — оксидные и карбонатные. Запасы марганцевой руды в Большом Токмакском месторождении составляют 1,4 млрд. тонн.

Для проверки предположения о том, что марганцевые руды могут содержать золото подвергали анализу карбонатные марганцевые руды шахты 9/10 и Грушевского карьера (г. Марганец, Днепропетровской обл.). Определение золота проводили по стандартной фотоколориметрической методике с кислотным вскрытием марганцевого концентрата.

Результаты, полученные при анализе проб карбонатной марганцевой руды, отобранных в пределах горного отвода Марганецкого горно-обогатительного комбината, приведены в таблице 2.14.

Из таблицы видно, что в рудах шахты № 9/10 содержится золота 1,68-1,87 г/т, а в рудах Грушевского карьера — 2,1-5,94 г/т, следовательно имело место концентрирование золота в марганцевых рудах. По отношению к содержанию золота в морской воде ($4 \cdot 10^{-6}$ г/т), как видно, значение коэффициентов обогащения составляет $4,2 \cdot 10^5$ — $1,2 \cdot 10^6$. Известно, что морские организмы концентрируют золото с коэффициентом обогащения, равным $1,4 \cdot 10^3$ — $1 \cdot 10^5$. В донных отложениях морей и океанов обнаружены серебро и золото. Высокие значения коэффициентов обогащения золота в карбонатных рудах могут быть обусловлены как более высокой концентрацией золота в морской воде, адсорбционной способностью карбонатов марганца и сопутствующей им двуокиси марганца, так и усвоением золота из морской воды микроорганизмами. Именно эти факторы и привели к относительно высокой концентрации золота в карбонатно-оксидных марганцевых рудах [].

В таблице 2.10 приведены запасы проанализированной руды и рассчитанное среднее содержание золота в шахте и карьере, составляющее 271,5 т. Только в марганцевых рудах Большого Токмакского месторождения с запасами 1,4 млрд. т содержится

Таблица 2.14. Содержание золота в пробах карбонатной марганцевой руды, отобранных в пределах горного отвода Марганцевого горно-обогатительного комбината

Геологический номер пробы	Номер рудной пачки	Место отбора пробы	Содержание золота в руде		Коэффициент концентрации	Запас марганцевой руды, млн. т	Общее содержание золота в шахте и карьере, т
			%·10 ⁴	г/т			
9/5643	4	Шахта 9/10	1,87	1,87	4,67·10 ⁵		
9/5663	4	Шахта 9/10	1,68	1,68	4,20·10 ⁵	64	112,0
7017	3	Грушевский карьер	2,8	2,8	7,0·10 ⁵	50	196,5
7063	4	Там же	2,1	2,1	5,25·10 ⁵	границах отведенных земель)	(62,6 в границах отведенных земель)
7017	4	Там же	3,7	3,7	9,25·10 ⁵		
7017	5	Там же	2,49	2,49	6,23·10 ⁵		
7044	2	Там же	4,8	4,8	1,20·10 ⁶	93	446,4
7140	конус	Там же	4,5	4,5	1,11·10 ⁶	87	391,5
7085	конус	Там же	5,3	5,3	1,33·10 ⁶	120	636,0
7044	4	Там же	5,94	5,94	1,48·10 ⁶		
7044	3	Там же	2,7	2,7	6,43·10 ⁵		
7044	5	Там же	5,3	5,3	1,25·10 ⁶		
1063	3	Там же	3,6	3,6	8,54·10 ⁵		
$\Sigma_{\text{средн}} = 3,93$							

3334,2 т золота. Следовательно, марганцевые руды могут служить серьезным источником золота Украины. Огромные ресурсы золота находятся в шламах железообогатительных предприятий и шахт Кривбасса Украины. В хвостах железообогатительных фабрик Кривбасса накоплены миллионы тонн золотосодержащих материалов, которые можно рассматривать, как техногенное сырье для добычи в промышленных масштабах золота. В

таблице 2.3 приведены прогнозные ресурсы золота в шламоохранилищах Кривбасса. Видно, что содержание золота в шламах изменяется от 1 до 14,5 г/т. Содержание золота в шламах составляет от сотен (380 т в шламоохранилище ЦГОК'а) до тысяч тонн (5539,0 в шаломоохранилище ЦГОК'а). Суммарное содержание в богатых по запасу шламоохранилищах составляет 18250,7 т. Из таблицы 2.10 видно, что шламы плохо поддаются обогащению по золоту. Выход в концентрат составляет от 4,75 до 8,0 %. Поэтому прогнозные ресурсы золота при учете выхода золота в концентрат и извлечения его из концентрата в товарную продукцию снижается с 18250,7 т до 16449,0 т [91].

Из данных таблицы 2.10 видно, что содержание золота в шламах СевГОКа, ЮГОКа, ИнГОКа и НКГОКа очень высокое (3,66-14,5 г/т). Из этих шламов золото можно добыть модифицированными химическими или другими методами. Для извлечения золота из шаломоохранилища ЦГОК'а необходимо разработать новые принципы обогащения – получения концентратов. При этом следует отметить, что шламы Кривбасса содержат также цветные и редкие металлы.

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПЛАТИНОИДОВ

3.1. Химические и электрохимические свойства золота, серебра и их соединений

Золото (лат. назв. *Aurum*, англ. – и франц. – *Gold*) относится к инертным благородным металлам и не растворяется ни в разбавленных, ни в концентрированных соляной, серной и азотной кислотах. Однако золото растворимо в «царской водке» (смесь 3:1 ч. HCl и HNO_3), в растворах солей галогенидов и в их кислотах в присутствии окислителей (Cl_2 , Br_2 , I_2 , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{6+}), в растворах цианидов щелочных металлов в присутствии кислорода или других окислителей (перекись водорода), в растворах тиосульфата, тиомочевины, тионилхлорида, гидросульфида с добавкой окислителей и др. [1–3]. В таблице 3.1 приведены некоторые стандартные электродные потенциалы полуреакций золота в электролитах различной природы [2, 4–7]. Стандартные потенциалы золота зависят от природы электролита [8, 9]. В растворах лигандов CN^- , SCN^- и I^- потенциалы золота сдвигаются в отрицательную сторону [2, 4].

$$(E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = 1.692 \text{ В}, E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = 0.800 \text{ В}, E_{\text{Pd}^+/\text{Pd}}^0 = 0.951 \text{ В},$$

$$E_{\text{Pt}^+/\text{Pt}}^0 = 0.994 \text{ В}, E_{\text{Ru}^+/\text{Ru}}^0 = 0.251 \text{ В}, E_{\text{Ir}_2\text{O}/\text{Ir}}^0 = 0.676 \text{ В}$$

Из данных табл. 3.1 следует, что окисление золота до ионов Au^+ по отношению к значениям стандартных электродных потенциалов той же степени окисления других металлов (см. таблицы 3.2–3.4 [9–12]) свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости золота

Из данных табл. 3.1 видно, что в растворах цианидов потенциалы полуреакций золота ($\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}$), палладия ($\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-} / \text{Pd}$) и серебра ($\text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}$) сдвигаются в отрицательную сторону относительно стандартных электродных потенциалов в некомплексных электролитах соответственно на $\Delta E = 2,100$, $\Delta E = 1,387$ и $\Delta E = 1,099$ В.

Таблица 3.1. Стандартные электродные потенциалы полуреакций золота при 298 К (отн. н.в.э.), [4–7]

Полуреакции	E°, В	Полуреакции	E°, В
$\text{Au}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Au}$	1.692	$\text{Au}(\text{OH})_2^- + e^- \leftrightarrow \text{Au} + 2\text{OH}^-$	0,40
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Au}$	1.498	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \leftrightarrow \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.502
$\text{Au}^{3+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Au}^+$	1.401	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1.502
$\text{Au}(\text{Br})_2^- + e^- \leftrightarrow \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.959	$\text{Au}(\text{SCN})_2^- + e^- \leftrightarrow \text{Au} + 2\text{SCN}^-$	0.661
$\text{Au}(\text{Br})_4^- + 3e^- \leftrightarrow \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.854	$\text{Au}(\text{SCN})_4^- + 3e^- \leftrightarrow \text{Au} + 4\text{SCN}^-$	0.636
$[\text{Au}(\text{Br})(\text{OH})] + e^- \leftrightarrow \text{Au} + \text{Br}^- + \text{OH}^-$	0.63	$\text{AuO}_2 + e^- \leftrightarrow \text{HAuO}_2^- + \text{H}^+$	0.822
$\text{Au}(\text{SCN})_4^- + 2e^- \leftrightarrow \text{Au}(\text{SCN})_2^- + 2\text{SCN}^-$	0.623	$\text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{AuO}_3^-$	1.611
$\text{Au}(\text{Cl})_2^- + e^- \leftrightarrow \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1.1540	$\text{HAuO}_2^- + 5\text{H}^+ + 3e^- \leftrightarrow \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	2.059
$\text{Au}(\text{Cl})_4^- + 3e^- \leftrightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002	$\text{H}_2\text{AuO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \leftrightarrow \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1.796
$[\text{Au}(\text{Cl})(\text{OH})]^- + e^- \leftrightarrow \text{Au} + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	0.75	$\text{HAuO}_2^- + 5\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	2.243
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-} + e^- \leftrightarrow \text{Au} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.153	$\text{H}_2\text{AuO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1.849
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e^- \leftrightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0.669	$\text{Au}(\text{Br})_4^- + 2e^- \leftrightarrow \text{AuBr} + 3\text{Br}^-$	0.820
$\text{AuI} + e^- \leftrightarrow \text{Au} + \text{I}^-$	0.530	$\text{Au}(\text{Br})_4^- + 2e^- \leftrightarrow (\text{AuBr}_2)^- + 2\text{Br}^-$	0.802
$\text{Au}(\text{I})_2^- + e^- \leftrightarrow \text{Au} + 2\text{I}^-$	0.578	$\text{Au}(\text{Cl})_4^- + 2e^- \leftrightarrow (\text{AuCl}_2)^- + 2\text{Cl}^-$	0.926
$\text{Au}(\text{I})_4^- + 3e^- \leftrightarrow \text{Au} + 4\text{I}^-$	0.56	$2\text{AuO}_2 + \text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Au}_2\text{O}_3(\alpha) + \text{H}_2\text{O}$	2.630
$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- \leftrightarrow \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.360	$2\text{AuO}_2 + \text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Au}_2\text{O}_3(\beta) + \text{H}_2\text{O}$	2.465
$\text{AuO}_3 + 4\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \text{AuO} + 2\text{H}_2\text{O}$	2.507	$\text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Au}(\text{OH})_3$	2.305

Поэтому золото и серебро в цианидных растворах в присутствии окислителей (O_2 , H_2O_2 , $Fe(III)$, Cl_2 , $NaClO$) растворяются с образованием комплексных соединений. Полууреакции сульфидов золота также имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов и, следовательно, в присутствии «мягких» окислителей в щелочных растворах полицианатов натрия или калия золото и серебро, как будет показано ниже, могут растворяться. Следует отметить, что ионы золота(III) являются сильными комплексообразователями и образуют комплексные соединения со многими неорганическими (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , OH^- , S^{2-} и др.) и органическими лигандами—тиомочевинной, тиосемикарбазидом, фенилтиомочевинной, диарилтиокарбазонами, алкилксантагенатами, тиогликолевой кислотой [1, 3], ацетонциангидрином $(CH_3)_2CNCOH$ [5] и др.

Диаграммы потенциалов золота(I) и (III) приведены на рис. 3.1 для кислых и щелочных растворов [4–10]. В кислых растворах диаграмма потенциалов золота(I) и (III) имеет вид:

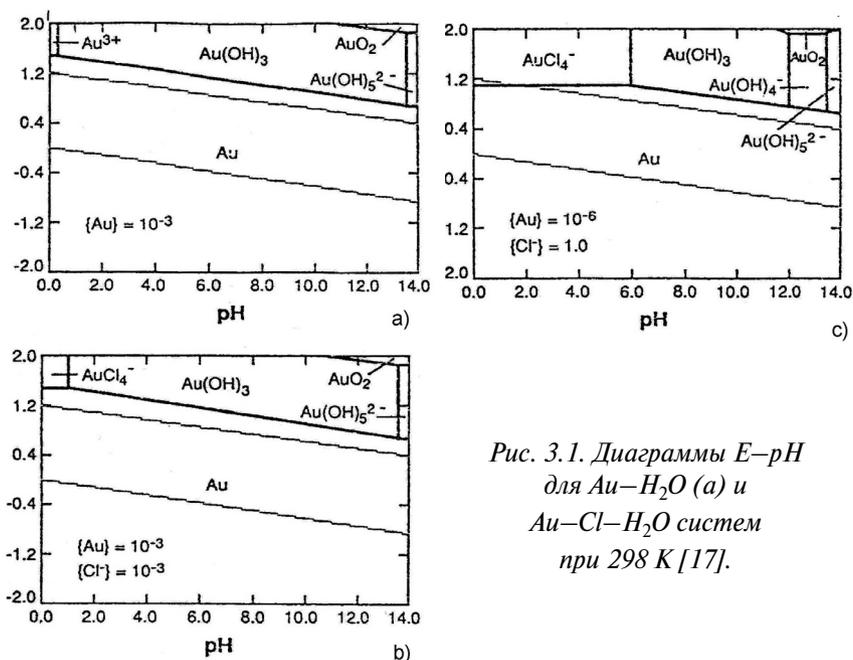
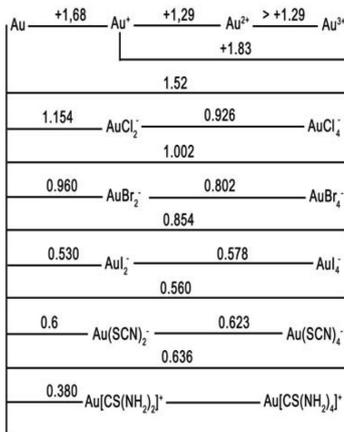
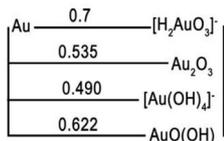


Рис. 3.1. Диаграммы $E-pH$ для $Au-H_2O$ (a) и $Au-Cl-H_2O$ систем при 298 K [17].



В щелочных растворах диаграмма потенциалов упрощается к виду:

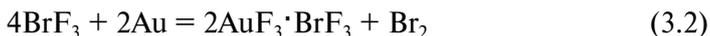


В промышленном производстве и лабораторной практике, при извлечении золота из рудного и вторичного сырья, а также при очистке золота до высокой чистоты используют галогенидные растворы золота AuX₃, AuX, AuX₄⁻, AuX₂⁻ и солей других металлов с высокими концентрациями MeX, а также хлор-, бром- и иодсодержащие системы

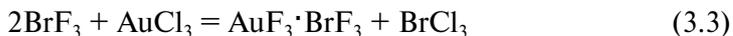


где X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻, в которых X₂ и X выполняет функцию окислителя.

Фториды золота получают действием трифторида брома на металлическое золото



или фторированием трихлорида золота при 473 К

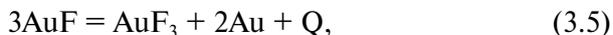


Образующийся аддукт – гексабромоаурат неустойчив и термически разлагается при 353–573 К, давая AuF_3 [10, 11]. Трифторид золота получают и при фторировании галогенидов и псевдогалогенидов золота. При фторировании соединений золота эффективность очистки от примесей выше. Трифторид золота получают также по обменным реакциям сухих солей, например,



При контакте с водой AuF_3 бурно гидролизуется [3, 12]. Он является мощным фторирующим реагентом, воспламеняющим органические растворители.

Монофторид золота неустойчив и диспропорционирует с выделением теплоты [13].



где $Q = 192,5$ кДж/моль. Эту реакцию можно использовать для получения золота высокой чистоты. Трифторид золота разлагается до металла при 773 К и может сублимировать в вакууме при 573 К.

Хлориды золота. Трихлорид золота получают при прямом хлорировании металла [13, 14], при действии на металлическое золото трихлорида мышьяка или монохлорида йода. Возможно получение AuCl_3 при выдерживании препаратов $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в токе хлора при 200 °С. Трихлорид золота образует димерные молекулы в твердой и жидкой фазах [11, 15]. В воде трихлорид золота гидролизуются с образованием оксотрихлораурат–ионов $[\text{AuOCl}_3]^{2-}$. Произведение растворимости AuCl_3 в воде равно $3,2 \cdot 10^{-25}$. В присутствии лигандов в растворах растворимость трихлоридов значительно возрастает. В растворах лигандов ионы золота (III) образуют комплексы с плоско–квадратной конфигурацией и с координационным числом, равным четырем ($[\text{AuX}_4]^-$, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, $\text{Me}[\text{AuX}_4]$, где $\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Растворимость тетрахлорауратов зави-

сит от природы катиона и изменяется при 293 К в ряду: $\text{Li}[\text{AuCl}_4]$ (136,4) < $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ (151,2) > $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ (61,8) > $\text{Rb}[\text{AuCl}_4]$ (9,9) > $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$ (0,8 г/100 г H_2O). Константа устойчивости $[\text{AuCl}_4]^-$ равна 10^{26} , а константа полной диссоциации $K_D = 2 \cdot 10^{21}$. В избытке лигандов, превышающем стехиометрическое соотношение ($\text{Au}:\text{X} > 1:6$), образуются комплексы золота (III) с координационным числом, равным шести, с тетрагональной симметрией $[\text{AuX}_6]^{3-}$. Трихлорид золота в твердом состоянии и в парах образует димеры Au_2Cl_6 , представляющие собой закрытые димерные плоские молекулы, плавящиеся только под давлением хлора при 561 К, а возгоняющиеся без плавления при 538 К.

При нагревании трихлорид золота диссоциирует по реакции



при 693–793 К, разлагаясь до монохлорида золота AuCl . Далее монохлорид даже при умеренном нагревании до 453–458 К (180–185 °С) диссоциирует с образованием элементарного золота и хлора по уравнению



Экспериментально установлено, что монохлорид золота неустойчив при температурах выше 450 К. Особенно пагубное влияние на AuCl оказывает влага. В среде хлористого водорода сухой AuCl устойчив до температур 463–473 К, что может быть использовано для очистки хлорида золота от летучих сопутствующих примесей. Зависимость давления паров хлора над AuCl в диапазоне температур 693–800 К описывается уравнением [16]

$$\lg P_{\text{Cl}_2} = 6,23 - 3483/T \quad (3.8)$$

где $P_{\text{Cl}_2} = p/1,01325 \cdot 10^5$, Па. Теплота и энтропия диссоциации монохлорида золота соответственно равны 66,94 кДж/моль и 125,5 Дж/(К·моль).

В воде димерные молекулы Au_2Cl_2 гидролизуются, но в 2 М растворе HCl образуют кислоту $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ – тетрахлоораурат водорода. Диаграммы потенциалов (E) – $\{-\lg[\text{H}^+]\}$, так называемые E – pH диаграммы равновесия, для $\text{Au}-\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Au}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ систем (b, c) при 298 К приведены на рис. 3.1 [17]. Сплошные линии характеризуют области существования отдельных фаз, состав которых представлен соответствующими формулами. Пунктирными линиями обозначены равновесные водородные ($\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2$) и кислородные ($\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2$) потенциалы, свидетельствующие о полной инертности золота к кислороду (коррозионной стойкости) и водороду в системе $\text{Au}-\text{H}_2\text{O}$ (а) и при $[\text{Cl}^-] = 10^{-3}$ моль/л в системе $\text{Au}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$. Как видно из рис. 3.1 а, область устойчивости простых ионов Au^{3+} ($\text{pH} \leq 0,03$) и анионов пентагидроксида золота (III) $\text{Au}(\text{OH})_5^{2-}$ ($\text{pH} \leq 13,5$) в водном растворе мала. Ионы Au^{3+} существуют в области очень кислых растворов (низкие значения pH). Область существования гидроксида золота $\text{Au}(\text{OH})_3$ простирается от сильнокислых растворов ($\text{pH} > 0,03$) до сильно щелочных (pH около 13,5). При введении в раствор хлорид-ионов, образующих комплексы с ионами золота (III) AuCl_4^- , область растворимости и устойчивости хлоридных комплексов золота (III), из-за образования комплексных ионов AuCl_4^- , расширяется, а область образования $\text{Au}(\text{OH})_3$ сужается (рис. 3.1 b, c).

При контакте металлического золота с ионами золота (III) образуются ионы одновалентного золота, по так называемым реакциям репропорционирования (РПП). Закономерности равновесий реакций РПП рассмотрены в монографии [7]. При введении в систему $\text{Au}(\text{III}) \mid \text{X}^-$ восстановителя (Red) также образуются ионы одновалентного золота, для которых

$$\lg\{[\text{AuCl}_4]^{-}\} = 8.38 + 4[\text{Cl}^-] + 3\text{pH}. \quad (3.9)$$

Зависимость потенциалов золота от концентрации ионов AuCl_4^- и AuCl_2^- в растворе отвечает уравнениям, приведенным в таблице 3.1.

Монохлорид слабо растворим в воде (произведение растворимости $\text{PR} = 2,0 \cdot 10^{-13}$). При избытке концентрации Cl^- ионов в

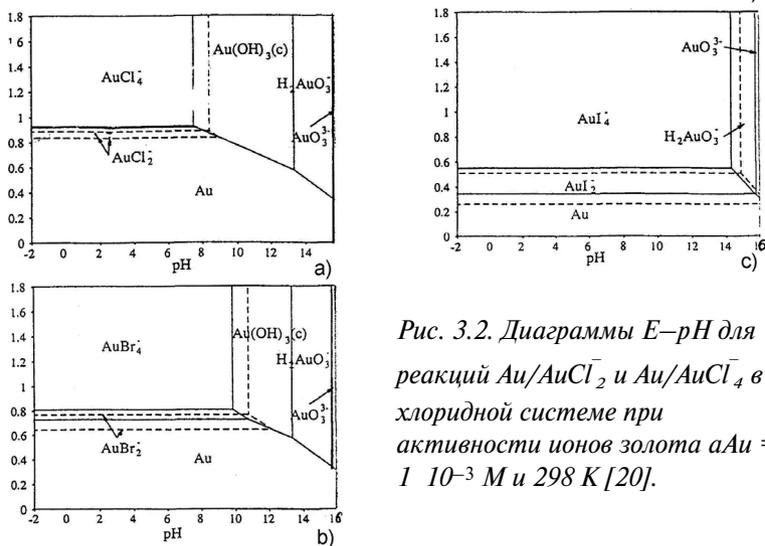
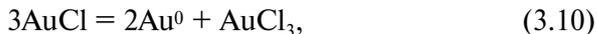


Рис. 3.2. Диаграммы E - pH для реакций $Au/AuCl_2^-$ и $Au/AuCl_4^-$ в хлоридной системе при активности ионов золота $a_{Au} = 1 \cdot 10^{-3} M$ и $298 K$ [20].

растворе золото (I) образует комплексы с координационным числом, равным двум $AuCl_2^-$, $MeAuCl_2$ ($Me - Li, Na, K$) с линейной конфигурацией. Константа устойчивости комплекса $AuCl_2^-$ $\beta_2 = 7,9 \cdot 10^{11}$ [4]. При введении $AuCl$, $AuCl_2^-$ или $MeAuCl_2$ в воду с донной фазой металлического золота наблюдается реакция диспропорционирования (ДПП)



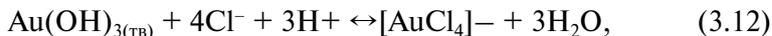
протекающая с малой скоростью (v) при $298 K$ [3, 18]. При начальной концентрации $AuCl_2^-$, равной $3,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, средняя скорость реакции ДПП при $298 K$ и ионной силе $\mu \sim 0,25$ равна $1,2 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) [18]. С увеличением температуры возрастала и при $318 K$ составляла $2,3 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с).

Увеличение же ионной силы ($\mu = 0,35 - 1,34$ при $[AuCl_2^-] = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $298 K$) приводило к уменьшению скорости реакции (3.10). Последнее обусловлено стабилизацией хлоридного комплекса золота(I) [7]. Константа равновесия реакции

ДПП AuCl_2^- равна $K_{\text{ДПП}} = (5,6-8,7) \cdot 10^7$, а обратная ей реакция репропорционирования (РПП) $K_{\text{РПП}} = (1,15-1,8) \cdot 10^{-8}$ [2, 7, 19].

Влияние концентрации хлорид-ионов на равновесие в системе $\text{Au}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ показано на рис. 3.2а в виде диаграммы $E-pH$, характеризующей равновесие реакций $\text{Au}/\text{AuCl}_2^-$ и AuCl_4^- в хлоридной системе при активности ионов золота $a_{\text{Au}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М и 298 К [20]. На поле диаграмм равновесие комплексных ионов $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ с металлическим золотом в интервале $pH = -2 \div 7,5$ при $a_{\text{Cl}^-} = 1$ М показано сплошными линиями, а при $a_{\text{Cl}^-} = 5$ М – пунктирными.

Сравнение рис. 3.2а с рис. 3.1а показывает, что хлорид-ионы оказывают сильное депассивирующее влияние и растворяющий эффект в соответствии с реакцией

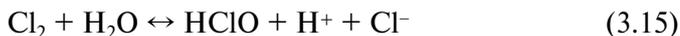


$$E = 1.00 + (2.303RT/3F)\lg[\text{AuCl}_4^-] - 4\{2.303RT/F\lg[\text{Cl}^-]\}, \quad (3.13)$$

$$E = 1.30 + (2.303RT/F)\lg[\text{AuCl}_2^-] - 2\{2.303RT/F\lg[\text{Cl}^-]\}, \quad (3.14)$$

где 1,00 и 1,30 В – стандартные потенциалы полуреакций золота $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ и $\text{AuCl}_2^-/\text{Au}$ (см. табл. 3.1), более отрицательны по сравнению с потенциалом хлора. Расчеты показывают, что в растворах 0,5 М $\text{AuCl}_4^- + \text{M HCl}$ и 0,5 М $\text{AuCl}_2^- + 2 \text{M HCl}$ потенциалы золотого электрода будут соответственно равны 0,8514 и 1,041 В.

В качестве окислителя золота на практике часто используют хлор или его водные растворы (см. ниже). Хлор, растворяясь в воде диспропорционирует по реакции



с образованием хлорноватистой кислоты, являющейся более сильным окислителем (см. уравн. (3.17)), чем хлор и диссоциирующей по уравнению



Зависимость отношения концентраций хлорноватистой кислоты к концентрации растворенного хлора отвечает уравнению

$$\lg\{[\text{HClO}]/[\text{Cl}_2]\} = \text{pH} - 3.33 - \lg[\text{Cl}^-]. \quad (3.17)$$

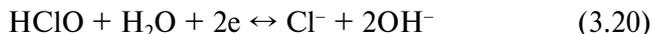
Окислительно–восстановительный потенциал реакции с участием гипохлорит–иона в щелочной среде



отвечает уравнению

$$E_{18} = 0.890 + (2.303RT/2F)\lg[\text{ClO}^-] - (2.303RT/2F)\lg[\text{Cl}^-] - (2.303RT/F)\lg \text{pH}. \quad (3.19)$$

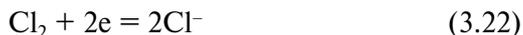
В кислом растворе окислительно–восстановительный потенциал реакции



имеет более положительное значение и отвечает уравнению [20]

$$E_{20} = 1.494 + (2.303RT/2F)\lg[\text{ClO}^-] - (2.303RT/2F)\lg[\text{Cl}^-] - (2.303RT/2F)\lg \text{pH}. \quad (3.21)$$

Значения потенциала реакции свидетельствует о высокой окислительной способности гипохлоритов. В работе [21] предложен способ выщелачивания благородных металлов растворами хлоридов и гипохлоритов. Рекомендован раствор состава: $\text{NaCl} > 3\%$, $\text{NaClO} < 0,3\%$ при $\text{pH} = 5 \cdot 8$. Эффективен для растворения золота из руд и гипохлорит кальция [22]. Анализ окислительных свойств хлора в водном растворе (растворимость хлора в воде равна 2,3 л Cl_2 в л H_2O , что эквивалентно 0,73 %)



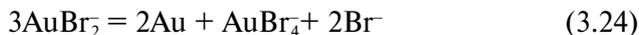
потенциал которого зависит от концентрации Cl^- – ионов, активности растворенного хлора в соответствии с уравнением

$$E_{22} = 1.3936 + (RT/2.303nF)\lg[\text{Cl}_2] - (RT/2.303nF)\lg[\text{Cl}^-] \quad (3.23)$$

и свидетельствует, что хлор также является активным окислителем золота. Потенциал хлорного электрода в растворе 0,10268 М $\text{Cl}_2 + 4 \text{ М Cl}^-$ равен 1,382 В. Расчет констант равновесия (K_p) реакций окисления золота хлором с образованием комплексных ионов AuCl_4^- и AuCl_2^- показал, что K_p соответственно равны $8,06 \cdot 10^{26}$ и $3,31 \cdot 10^{11}$. Эти данные показывают, что в хлорсодержащих системах равновесие сдвинуто в сторону образования комплексов золота(III).

Из солянокислых растворов золото(III) экстрагируется органическими растворителями различных типов [23]. Коэффициент распределения золота (III) при экстракции неразбавленным трибутилфосфатом из растворов 1–12 М соляной кислоты равен $D_{\text{Au(III)}} \geq 1 \cdot 10^4$. При экстракции золота(III) и железа(III) из 1 М HCl их коэффициенты распределения соответственно равны $D_{\text{Au(III)}} = 10^{3.9}$ и $D_{\text{Fe(III)}} = 10^{1.3}$ [24].

Бромиды золота. С бромид-ионами золото(I, III) образует простые (AuBr , AuBr_3) и комплексные соединения ($[\text{AuBr}_2^-]$, $[\text{AuBr}_4^-]$, $\text{Me}[\text{AuBr}_2]$, $\text{Me}[\text{AuBr}_4]$). В водных растворах бромид золота (I) диспропорционирует по реакции



Константа равновесия реакции ДПП

$$K_{\text{ДПП}} = [\text{AuBr}_4^-] \cdot [\text{Br}^-]^2 / [\text{AuBr}_2^-]^3 \quad (3.25)$$

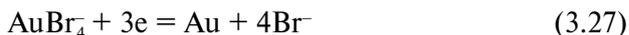
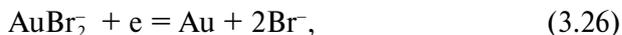
при $\mu = 1,0$ составляет $6,5 \cdot 10^4$ (298 К) [3] – $3,02 \cdot 10^5$ [25]. Константа равновесия обратной реакции – реакции репропорционирования – $K_{\text{РПП}} = 1 / K_{\text{ДПП}} = 1,54 \cdot 10^{-3}$ (298 К) [7].

Диспропорционирование AuBr_2 сопровождается изменением свободной энергии Гиббса и энтальпии: $\Delta G^\circ = -28,87$ кДж/моль; $\Delta H = -56,07$ кДж/моль и энтропии $\Delta S^\circ = -90,79$ Дж/моль·К). Произведение растворимости AuBr и AuBr_3 в воде равно $5,0 \cdot 10^{-17}$ и $4,0 \cdot 10^{-36}$ соответственно. По [4] произведение рас-

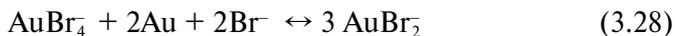
творимости монобромида золота (I) $PR_{\text{AuBr}} = 7,9 \cdot 10^{-16}$, а константа устойчивости AuBr_2^- $\beta_2 = 1,3 \cdot 10^{15}$.

Трибромид золота получают бромированием металлического золота при 423 К или обработкой оксида Au_2O_3 расплавленным AuBr_3 . В растворах бромидов ионы золота (III) образуют комплексы $[\text{AuBr}_4]^-$ с плоскочадратной конфигурацией, координационным числом, равным четырем и константой ионной диссоциации $K_D = 3,16 \cdot 10^{31}$. Хорошо исследован комплекс $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ [3].

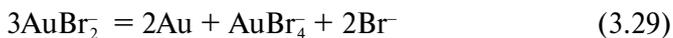
На рис. 3.2 b приведена диаграмма E – рН, характеризующая равновесие реакций $\text{Au}/\text{AuBr}_2^-$ и $\text{Au}/\text{AuBr}_4^-$ в системах $\text{Au}-\text{Br}-\text{H}_2\text{O}$ при 298 К [20]. На поле диаграмм приведены линии равновесия комплексных ионов $[\text{AuBr}_2]^-$ и $[\text{AuBr}_4]^-$ с металлическим золотом в интервале рН = $-2,0 \div 10$. Линиями обозначены равновесия золота при активности комплексных ионов AuBr_2^- и AuBr_4^- , равной 10^{-3} моль/л, в растворах с активностью бром-ионов равной 1 (сплошные) и 5 (пунктирные). Видно, что в присутствии бром-ионов золото растворяется с образованием ионов тетрабром- и дибромаурата. Причем, в области более отрицательных потенциалов комплекс AuBr_2^- более устойчив. При введении в раствор бром-ионов область растворимости и устойчивости бромидных комплексов золота расширяется, а область образования $\text{Au}(\text{OH})_3$ сужается (рис. 3.2b). Бромкомплексы золота более устойчивы, чем хлорокомплексы. Область рН для бромосоединений значительно шире, чем хлоросоединений. Потенциалы реакций



более отрицательны по сравнению с хлоридными системами. Эта совокупность свойств свидетельствует, что процесс выщелачивания золота бромом более благоприятен, чем хлором. В растворах с малой активностью воды при 500–600 К равновесие реакции



смещено полностью вправо. В водных же растворах бромид золота(I) диспропорционирует по реакции



Константа равновесия реакции ДПП

$$K_{\text{ДПП}} = [\text{AuBr}_4^-] \cdot [\text{Br}^-]^2 / [\text{AuBr}_2^-]^3 \quad (3.30)$$

при $\mu = 1,0$ и $T = 298 \text{ K}$ составляет $\cdot 6,5 \cdot 10^4$ [3] – $3,02 \cdot 10^5$ [7].

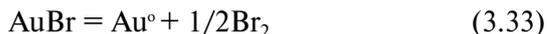
Трибромид золота при повышении температуры диссоциирует по реакции



Давление паров брома при 633–723 К описывается уравнением

$$\lg \rho_{\text{Br}_2} = 8,99 - 4052/T \quad (3.32)$$

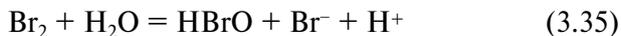
Монобромид золота устойчив при температуре выше 325 К [13]. Давление паров брома над монобромидом золота, диссоциирующего при 643–723 К по реакции



отвечает уравнению

$$\lg \rho_{\text{Br}_2} = 7,39 - 3532/T, \quad (3.34)$$

где $\lg \rho_{\text{Br}_2} = p/101,325$ кПа. Растворимость брома в воде равна 35 г/л ($\lg [\text{Br}_{2(\text{вод.})}] = -0,643$). В растворах с низкой концентрацией бромидов бром находится в виде гидратированных частиц. В воде молекулы брома подвергаются реакции ДПП



с константой равновесия, описываемой уравнением

$$\lg\{\text{HBrO}\}[\text{Br}^-]/[\text{Br}_2] = \text{pH} - 8.17 \quad (3.36)$$

в растворах бромидов, иодидов и хлоридов вследствие образования Br_3^-



и межгалогенных соединений ClBr_2 , IBr_2 , BrCl_2 и BrI_2 растворимость брома возрастает. Ионы Br_3^- преобладают только в растворах, в которых активность бромид ионов превышает 0,89 моль/л. Константа равновесия реакции (3.37) равна $K_p = 3.33$.

При более высоких концентрациях бромидов образуются Br_4^-



с константой равновесия $K_p = 27,5$.

Интересно, что ионы Br_3^- образуются в бромидных электрохимических системах и при электролизе



соответствующий потенциал описывается уравнением

$$E_{39} = 1,0162 + (2,303RT/2F)\lg[\text{Br}_3^-] - 3(2.303RT/2F)\lg[\text{Br}^-]. \quad (3.40)$$

Бромиды и трибромиды легко окисляются при электролизе до бромат-ионов



$$E_{41} = 1.4116 + (2.303RT/6F)\lg\{[\text{Br}_3^-]/[\text{Br}^-]\} - (2.303RT/F)\lg[\text{pH}]. \quad (3.42)$$



$$E_{43} = 1.4523 + 3(2.303RT/16F)\lg[\text{Br}_3^-] - (2.303RT/16F)\lg[\text{Br}_3^-] - 18(2.303RT/16F)\lg[\text{pH}]. \quad (3.44)$$

Сопоставление стандартных потенциалов электродных реакций золота в бромидных растворах



$$E_{45} = 0.960 + 2(2.303RT/F) \lg[\text{Br}^-] - (2.303RT/F) \lg[\text{AuBr}_2^-], \quad (3.46)$$



$$E_{47} = 0.854 + 4(2.303RT/3F) \lg[\text{Br}^-] - (2.303RT/3F) \lg[\text{AuBr}_4^-], \quad (3.48)$$

со стандартными потенциалами реакций (3.39), (3.41) и (3.43) показывает, что разность стандартных потенциалов равна $\Delta E_{(3.40)-(3.46)} = 0,0562 \text{ В}$, $\Delta E_{(3.42)-(3.46)} = 0,4516 \text{ В}$, $\Delta E_{(3.44)-(3.46)} = 0,4923 \text{ В}$ и $\Delta E_{(3.42)-(3.48)} = 0,1622 \text{ В}$, $\Delta E_{(3.42)-(3.48)} = 0,5576 \text{ В}$, $\Delta E_{(3.44)-(3.48)} = 0,5983 \text{ В}$. Константы равновесия рассмотренных реакций соответственно равны $K_{p(3.39)-(3.41)} = 8,91$, $K_{p(3.41)-(3.45)} = 4,3 \cdot 10^7$, $K_{p(3.43)-(3.45)} = 2,1 \cdot 10^8$, $K_{p(3.39)-(3.47)} = 1,7 \cdot 10^8$, $K_{p(3.41)-(3.47)} = 1,9 \cdot 10^{28}$, $K_{p(3.43)-(3.47)} = 2,2 \cdot 10^{30}$. Следовательно, в бромидных растворах маршруты реакций взаимодействия бромат-ионов с элементарным золотом более предпочтительны. Электрохимическое окисление молекулярного брома в растворах будет способствовать более глубокому извлечению золота из рудного сырья, золотосодержащих шламов и скрапа.

Из 1–3 М растворов бромистоводородной кислоты золото(III) экстрагируется диэтиловым эфиром с коэффициентом разделения $D_{\text{Au(III)}} = (0.5–8.0) \cdot 10^3$ [23]. Коэффициент распределения серебра(I) при экстракции диэтиловым эфиром из 1 М HBr отличается от $D_{\text{Au(III)}}$ более чем на 4 порядка и равен $D_{\text{Ag(I)}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$. Коэффициенты распределения иридия, осмия, рутения при экстракции диэтиловым эфиром из 1 М HBr различаются от $D_{\text{Au(III)}}$ более чем на 4–5 порядков и равны $D_i = 0,12–0,005$ [26].

Иодиды золота. С иодид-ионами золото(I, III) также образует простые (AuI , AuI_3) и комплексные соединения ($[\text{AuI}_2]^-$, $[\text{AuI}_4]^-$),

Me[AuI₂], Me[AuI₄]). Произведения растворимости иодида золота(I) AuI₃ и трииодида золота AuI³ в воде соответственно равны 1,6 · 10⁻²³ и 1 · 10⁻⁴⁶. По [4] произведение растворимости моноиодида золота(I) Lp_{AuI} = 4,0 · 10⁻²³, а константа устойчивости AuI₂⁻β₂ = 3,2 · 10⁻²¹. В водных растворах иодид золота(I) практически нерастворим (1,23 · 10⁻¹⁴ г AuI/л) и потому не диспропорционирует находясь в твердом состоянии. Иодид золота AuI имеет бледно-розовый цвет и образует тетрагональные кристаллы. Полагают, что в тетрагональной решетке [AuI]_∞ тянутся зигзагообразные бесконечные цепи -I-Au-I-Au- [27]. Угол между ионами золота Au-I-Au равен 72°, расстояние Au-I = 262 нм, а Au-Au = 308 нм [28]. При действии раствора иода на AuI образуется AuI₃. AuI₃ имеет темно-зеленый цвет и образует кристаллы ромбической сингонии, устойчив в водном растворе. Температура разложения 392 К. При введении в раствор иодида калия (иодид-иона) растворимость AuI возрастает вследствие образования комплексного соединения AuI₂⁻



Влияние концентрации иодид-ионов на равновесие в системе Au-I-H₂O показано на рис. 3.2с. Концентрационные условия построения диаграммы Пурбе те же, что и для хлоридных и бромидных систем [20]. В этом случае комплексные ионы [AuI₂]⁻ и [AuI₄]⁻ более устойчивы и область их существования простирается от рН = -2 до рН = -10 для [AuI₄]⁻ и до рН = -16 для [AuI₂]⁻. Сопоставление рис. 3.2а с рис. 3.1с показывает, что ионы тетраиодида золота(III) и диодида золота(I) в этой системе находятся в равновесии с H₂[AuO₃]⁻.

Растворимость молекулярного иода (I₂) в воде 0,3 г/л. Константа равновесия реакции ДПП молекулярного иода в воде



имеет малое значение, равное КДПП = 5,32 · 10⁻¹³ [29]. В водных растворах KI, NaI и др. растворимость иода вследствие образования трииодид(1)-иона (I₃⁻) возрастает многократно.

Константа равновесия реакции образования триодид–иона



равная $K_p = 697,9$, свидетельствует о значительном сдвиге равновесия реакции вправо. Иодид–ионы более легко по сравнению с бромидом окисляются до I_3^-

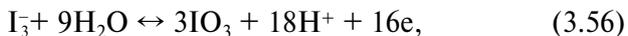


$$E_{52} = 0.5364 + (2.303RT/2F) \lg[I_3^-] - 3(2.303RT/2F)\lg[I^-], \quad (3.53)$$

а триодид–ион до молекулярного иода и иодат–ионов:



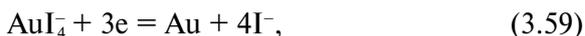
$$E_{54} = 0.7892 + 3(2.303RT/2F) \lg[I_2] - (2.303RT/F)\lg[I_3^-], \quad (3.55)$$



$$E_{56} = 1,1539 + 3(2.303RT/16F) \lg[IO_3^-] - (2.303RT/16F)\lg[I_3^-] - 18(2.303RT/16F) \lg pH. \quad (3.57)$$

Окисление молекулярного иода до иодноватой кислоты HIO_3 и иодат–иона IO_3^- в водных растворах невероятно, так как стандартные потенциалы этих реакций ($E^\circ = 2,9226$ и $2,9454$ В) значительно более положительные по сравнению с кислородным электродом ($E^\circ = 1,229$ В). Поэтому выделение на аноде кислорода из воды является более предпочтительной реакцией.

Стандартные потенциалы электродных реакций золота в иодидных электролитах



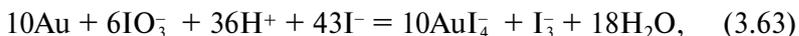
имеют более отрицательные значения по сравнению с потенциалами золота в хлоридных и бромидных растворах (см. табл.

3.1 и уравн. (3.22), (3.23), (3.46), (3.48)). Зависимость потенциалов от концентрации иодид-ионов и ионов золота (I), (III) в растворе описывается следующими уравнениями:

$$E_{58} = 0.578 + 2(2.303RT/F) \lg[I^-] - (2.303RT/F)\lg[AuI_2^-], \quad (3.60)$$

$$E_{59} = 0.560 + 4(2.303RT/3F) \lg[I^-] - (2.303RT/3F)\lg[AuI_4^-], \quad (3.61)$$

Анализ и сопоставление стандартных окислительно-восстановительных потенциалов иодидных систем и потенциалов золота показывает, что разность потенциалов при равновесии триодид-ионов с ионами иодида близка к нулю. При равновесии триодид-иона с молекулярным иодом в реакции окисления золота до ионов AuI_2^- разность электродных потенциалов при активности компонентов равной единице составляет $\Delta E_{(3.48)-(3.54)} = 0,2112$ В, а константа равновесия $K_{p(3.48)-(3.54)} = 3,7 \cdot 10^3$. При равновесии в системе иодат-ионов с триодид-ионами и равенстве их активности единице разность потенциалов реакций (3.56) и (3.60), (3.56) и (3.61) составит соответственно 0,5759 и 0,5939 В. Константы равновесия суммарных реакций



будут соответственно равны $5,4 \cdot 10^9$ и $1,3 \cdot 10^{30}$. следовательно, в иодидных растворах реакции взаимодействия иодат-ионов с элементарным золотом также более предпочтительны. В этом случае электрохимическое окисление в растворах триодид-ионов до иодат-ионов будет также способствовать более глубокому извлечению золота из руд и золотосодержащего сырья. Интересно, как будет показано ниже, поведение полигалогидных (MeX_n , где $n = 3, 5, 7, 9$) и межгалогидных соединений (IBr_2, IBr, ICl_2, ICl_3).

В 1–6 М растворах HI золото (III) восстанавливается до золота (I) и экстрагируется многими экстрагентами.

Следует отметить, что в водных растворах устойчивость комплексов AX_2^- возрастает в ряду: Cl^- , Br^- , I^- . В этом же ряду умень-

шается энергия связи Au–X, которая составляет (кДж/моль): Au–FΨ_F⁻ = 305; Au–ClΨ_{Cl}⁻ = 289; Au–Br Ψ_{Br}⁻ = 251; Au–I Ψ_I⁻ = 230 [12].

В заключение рассмотрения галогенидных систем и окислительных реакций с их участием следует отметить, что фтор/фторидные, хлор/хлоридные, бром/бромидные и иод/иодидные процессы выщелачивания золота из руд и концентратов являются альтернативными экологически опасным технологиям цианидного выщелачивания (см. ниже).

Цианиды золота. Цианид–ионы образуют комплексы со многими металлами (Cu⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Au⁺, Au³⁺, Pd²⁺). Цианидные комплексы золота AuCN, K[Au(CN)₂], H[Au(CN)₂], H[Au(CN)₄] широко используются в гидрометаллургии золота. Цианид золота (III) получают при добавлении Na[AuCl₄] к концентрированному раствору калия [35].

Диаграммы равновесия E–pH для систем Au–CN–H₂O при температурах 298 и 348 К и различных концентрациях

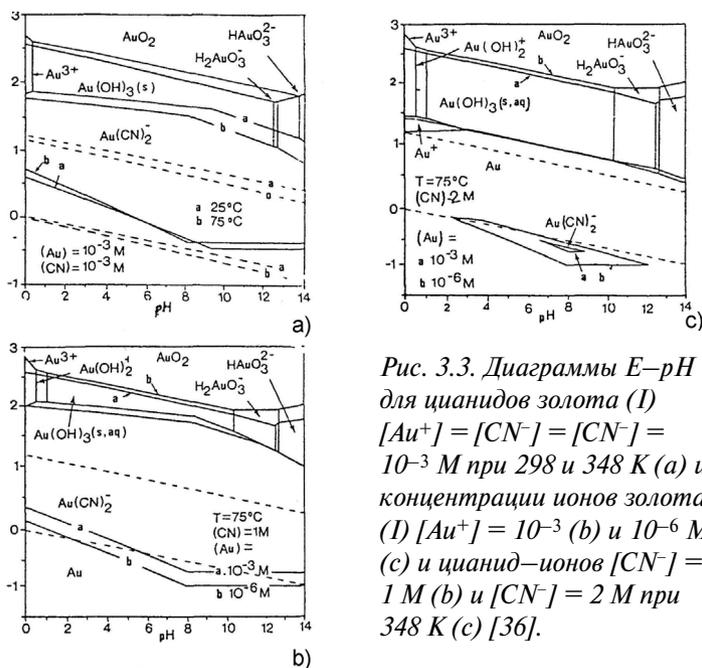
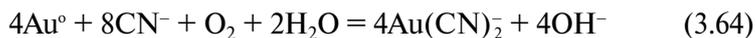


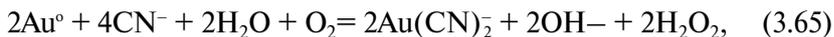
Рис. 3.3. Диаграммы E–pH для цианидов золота (I) [Au⁺] = [CN⁻] = [CN⁻] = 10⁻³ M при 298 и 348 К (a) и концентрации ионов золота (I) [Au⁺] = 10⁻³ (b) и 10⁻⁶ М (c) и цианид–ионов [CN⁻] = 1 М (b) и [CN⁻] = 2 М при 348 К (c) [36].

цианид–ионов и ионов золота приведены на рис. 3.3 [36]. Устойчивость комплексных ионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ охватывает область величин рН от 1 до 14. При рН ≥ 5 равновесие в системе $\text{Au}/\text{Au}(\text{CN})_2^-$ характеризуется отрицательными равновесными потенциалами. При повышении температуры от 298 до 348 К растворимость $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ лишь немного уменьшается. Однако, известно, что скорость реакции растворения золота в области стабильного существования цианидных комплексов золота при его цианировании значительно возрастает. Влияние концентрации ионов золота (I) при 348 К на области стабильности цианидных комплексов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ показано на рис. 3.3b, c. Видно, что «окна» стабильности для растворимых цианидных комплексов золота (I) расширяют свои размеры при увеличении концентрации цианид–ионов (сравни рис. 3.3a, b, c).

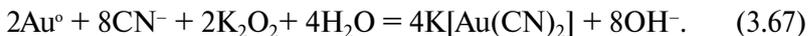
В щелочных растворах цианидов золота, обладающее потенциалом полуреакции (см. табл. 3.1), равным $E = -0,611$ В отн. н.в.э., растворяется в присутствии кислорода или других окислителей (перекиси водорода и пероксидов металлов, комплексных соединений $\text{Fe}(\text{III})$, NaClO , NaClO_3 , I_3^- , Br_3^- , MnO_2). Реакция растворения золота в цианидном растворе в присутствии кислорода



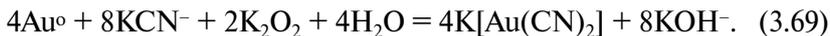
протекает в две стадии



При цианировании золота в растворах в присутствии пероксида калия реакция описывается уравнением



Константа равновесия реакции (3.65) – первой стадии – K_{p1} и K_{p2} свидетельствуют, что реакции (3.65) и (3.66) протекают самопроизвольно в сторону растворения золота. В молекулярной форме уравнения примут следующий вид:



По данным [5] константа равновесия реакции



равна $2,3 \cdot 10^{33}$, а константа скорости, определенная с помощью вращающегося электрода, равна $0,833 \cdot 10^{-6} \text{ л}/(\text{см}^{1/2} \cdot \text{об}^{1/2})$.

Цианид одновалентного золота получают путем кипячения бесцветного водного раствора цианидного золота (I) с 2 М раствором HCl в соответствии с реакцией [15]



При этом происходит разложение комплекса и из раствора кристаллизуется лимонно–желтый AuCN. Произведение растворимости AuCN в воде равно $6,3 \cdot 10^{33}$. Считают, что комплексный анион $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ является самым устойчивым соединением золота (I) [15]. Константа устойчивости этого соединения в водном растворе близка к $\beta_2 = 10^{39}$, а по [4] $\beta_2 = 10^{40}$. Константа устойчивости тетрацианида $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ равна $\beta_2 = 10^{56}$. Дицианид золота(I) легко окисляется галогенами по реакции

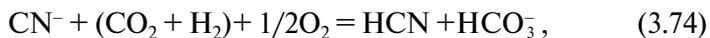


где X – Cl, Br, I. В цианидных растворах $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$ преобразуется в $[\text{Au}(\text{CN})_3\text{X}_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$. Окисление $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ трийодидом I_3^- протекает более чем в 100 раз быстрее по сравнению с окислением молекулярным иодом [4].

Растворы цианида золота во избежание реакции гидролиза



а также для предотвращения взаимодействия с углекислотой воздуха



должны содержать небольшое количество свободной щелочи ($2 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$ г/л КОН). В растворах с высокой концентрацией КОН скорость растворения золота снижается. В растворах в области $\text{pH} = 11-13$ снижение скорости растворения золота пропорционально величине pH [38]. При диффузионном контроле подвода цианида приведенные константы скорости массопереноса реакции (3.70) при 298, 308 и 318 К соответственно равны $1,05 \cdot 10^{-6}$, $1,27 \cdot 10^{-6}$ и $1,52 \cdot 10^{-6}$ л/(см²·с) [5]. Зависимость константы массопереноса от температуры при диффузионном контроле отвечает уравнению

$$\lg k = -3,5314 - 760/T. \quad (3.75)$$

При кинетическом контроле растворения золота в цианидном растворе (энергия активации 59,01 кДж/моль), когда его скорость лимитируется химической реакцией (3.470), зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением

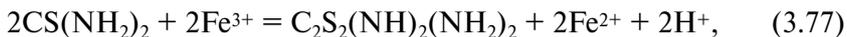
$$\lg k = 4,0611 - 3087/T. \quad (3.76)$$

Оптимальная температура растворения золота в цианидных растворах 298 К, а давление кислорода не ниже 1 атм. Ингибируют растворение золота и сопутствующие золоту металлы (серебро, медь, цинк и др.).

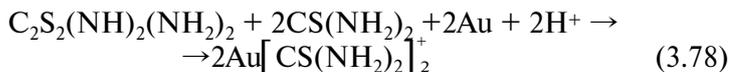
Известны органические реагенты, имеющие общую формулу $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$, в том числе и ацетонциангидрин $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$, содержащие CN^- группу в α -положении по отношению к гидроксилу [5]. Ацетонциангидрин растворяется в воде, спирте, эфире и других органических растворителях. Скорость растворения золота в растворах ацетонциангидрина в водном растворе и органических растворителях в 1,4 раза выше скорости реакции в цианидах.

Тиомочевинные комплексы золота. Известен ряд работ, в которых тиомочевинные комплексы использованы для выщелачивания золота из руд [39]. В присутствии окислителя (Fe^{3+} ,

O₂, O₃, MnO₂ и др.) в кислых растворах тиомочевина эффективно растворяет металлическое золото. Процесс выщелачивания золота протекает по последовательным, следующим друг за другом реакциям. На первой стадии тиомочевина окисляется до формамида дисульфида [40]



а на второй стадии золото окисляется формамид-дисульфидом и образует положительно заряженный тиомочевинный катионный комплекс золота(I)

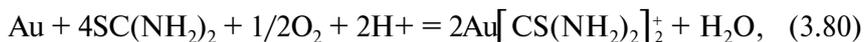


Стандартный потенциал полуреакции золота с тиомочевинной (см. табл. 3.1) равен $E^\circ = 0.380 \text{ В}$ [9]. Анализ уравнений (3.77) и (3.78) показывает, что формамид-дисульфид выполняет функцию как окислителя, так и комплексообразующего агента: 50 % тиомочевины входит в комплекс в качестве лигандов. По [40, 41] это объясняет наблюдаемые более высокие скорости выщелачивания золота тиомочевинной по сравнению с цианированием.

Суммарное уравнение выщелачивания золота тиомочевинной принимает вид

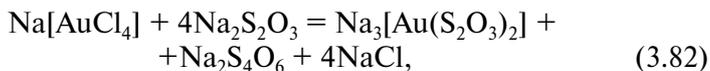
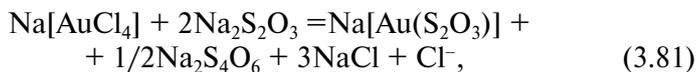


При использовании в качестве окислителя кислорода

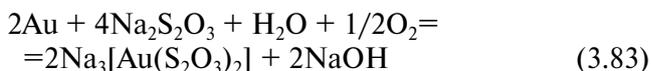


скорость выщелачивания золота зависит от температуры, давления кислорода, сопутствующих металлов, в том числе металлов-примесей, и др. факторов.

Тиосульфатные комплексы золота. При избытке тиосульфат натрия взаимодействует с тетрахлоридом золота(III) по реакциям

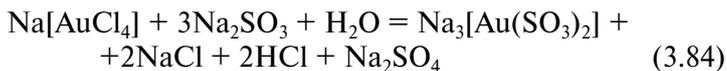


с образованием комплексов $\text{Na[Au(S}_2\text{O}_3)]$ и $\text{Na}_3[\text{Au(S}_2\text{O}_3)_2]$. Степень окисления золота в комплексе равна 1. Константа устойчивости $[\text{Au(S}_2\text{O}_3)]^-$ равна $\beta_2 = 1,3 \cdot 10^{15}$ [4]. В водных растворах комплекс $\text{Na}_3[\text{Au(S}_2\text{O}_3)_2]$ более устойчив по сравнению с $\text{Na[Au(S}_2\text{O}_3)]$. В присутствии кислорода золото растворяется в тиосульфатных растворах в соответствии с уравнением

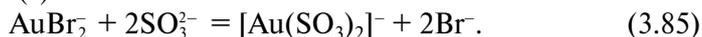


и с константой равновесия $K_p = 1,7 \cdot 10^{10}$ [1]. Поэтому в практике гидрометаллургии золота тиосульфаты натрия и аммония используются для извлечения золота и серебра из упорных руд [42, 43].

Сульфитные комплексы золота обладают высокой растворимостью в воде. При добавлении в раствор $[\text{AuCl}_4]^-$ сульфита натрия протекает окислительно–восстановительная реакция с образованием комплекса сульфитоаурата (I)



В насыщенном растворе сульфитоаурат(I) натрия кристаллизуется в виде белых игл $\text{Na}_3[\text{Au(SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Являясь прочным комплексом $\text{Na}_3[\text{Au(SO}_3)_2]$ хорошо растворим в воде. Константа устойчивости $[\text{Au(SO}_3)_2]^-$ равна $\beta_2 = 3,2 \cdot 10^{29}$ [4]. Сульфитоауратный комплекс Au(I) более прочный, чем бромидный комплекс золота(I)

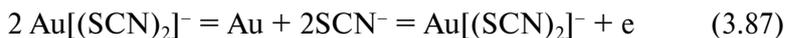


Константа равновесия реакции (3.85) равна $K_p = 10^{17}$ [3].

Роданидные комплексы золота могут явиться основой технологии альтернативной цианидному выщелачиванию золота из руд



Константа равновесия реакции ДПП ионов $\text{Au}[(\text{SCN})_2]^-$



равна 20,9. Произведение растворимости AuSCN $L_{\text{pAuSCN}} = 3,2 \cdot 10^{21}$, а константа устойчивости $\text{Au}[(\text{SCN})_2]^- \beta_2 = 6,3 \cdot 10^{19}$ [4]. Следует отметить, что золото в роданидных растворах также образует комплекс $\text{Au}[(\text{SCN})_4]^-$ (см. табл. 3.1).

Сульфиды золота. Золото проявляет большее сродство к сере, чем к кислороду и образует ряд сульфидов – Au_2S , Au_2S_2 и Au_2S_3 . Растворимость Au_2S в воде $< 10^{13}$ моль/л [44]. Сульфид золота (I) Au_2S получают пропуская сероводород через раствор $\text{KAu}[(\text{SCN})_2]$, подкисленный хлористоводородной кислотой. Au_2S – коричнево–черного цвета растворяется в щелочных растворах цианидов и сульфидов щелочных металлов, образуя цианиды $\text{Me}[(\text{CN})_2]$ и соли тиауратов – $\text{Me}[\text{AuS}]$, $\text{Me}_3[\text{AuS}_2]$. В растворах полисульфидов сульфид золота(I) образует политионаты. При действии сильных окислителей (H_2O_2 , Cl_2 , NaClO , царская водка) сульфид золота(I) растворяется с разложением. При действии H_2S на кипящий раствор хлоридов золота(I) и (III) золото восстанавливается до металлического состояния.

Трисульфид золота(III) Au_2S_3 черного цвета разлагается водой на Au_2S_2 и S° . Синтезируют Au_2S_3 из неводных растворов или действием сероводорода на сухие соли золота(III). При 270–277 К Au_2S_3 растворяется в щелочных растворах сульфидов с образованием солей тиауратов(III), например, тиаурата калия $\text{K}_3[\text{AuS}_3]$. В растворах полисульфидов Au_2S_3 образует политионаты.

Сульфаты золота. В серной кислоте золото нерастворимо. В концентрированной серной кислоте при высокой температуре (573 К) золото корродирует. В сернокислых растворах золото находится в диссоциированном состоянии, образуя ионы AuS^{3+} ,

находящиеся в равновесии с молекулами $\text{H}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$. Константа диссоциации равна $4 \cdot 10^{-3}$.

Нитраты золота. Золото нерастворимо в азотной кислоте. Поэтому в технологических процессах обработки золотосодержащих скрапов и концентратов азотную кислоту используют для удаления сопутствующих металлов с получением в остатке чернового золота. Из концентрированных азотнокислых растворов осаждаются кристаллы $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известны азотнокислые соли золота $\text{Me}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ – тетранитроаураты (III), соответствующих ионов металлов (Me) – Na^+ , K^+ , Rb^+ , Tl^+ , NH_4^+ и др. Все они золотисто–желтого цвета. Из азотнокислых растворов (1–15 N HNO_3) золото экстрагируется растворами триизооктиламина в ксилоле. В растворах 1–6 M азотной кислоты золото (III) экстрагируется 100 % трибутилфосфатом с $D_{\text{Au(III)}} \leq 1 \cdot 10^4$ [26].

Строение и свойства димеров и кластеров золота с лигандами различной природы, в том числе и металлоорганическими комплексами, рассмотрено в работе [1, 2, 7, 27].

3.2. Химические и электрохимические свойства серебра и его соединений

Оксиды серебра. В промышленной и лабораторной практике извлечения серебра из руд при получении серебра высокой чистоты наиболее часто используются галогениды, сульфаты, тиосульфаты, цианиды и нитраты серебра. На рис. 3.4а приведены E–pH диаграмма для системы серебро–вода [45]. В отсутствие окисляющих агентов серебро проявляет отличную устойчивость в воде и водных растворах в интервале $\text{pH} = \sim 2 \div 14$.

Серебро растворяется в азотной кислоте, концентрированной серной и галоидоводородных кислотах HX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) в присутствии окислителей.

В табл. 3.2 приведены стандартные электродные потенциалы полуреакций серебра в электролитах различной природы [1, 2, 4–7]. Стандартные потенциалы серебра зависят от природы электролитов.

Электронная структура атома серебра отвечает следующей формуле $[\text{}_{36}\text{Kr}]4d^{10}5s^1$. Из электронной структуры серебра следует, что при отщеплении первого электрона образуется ион одно-

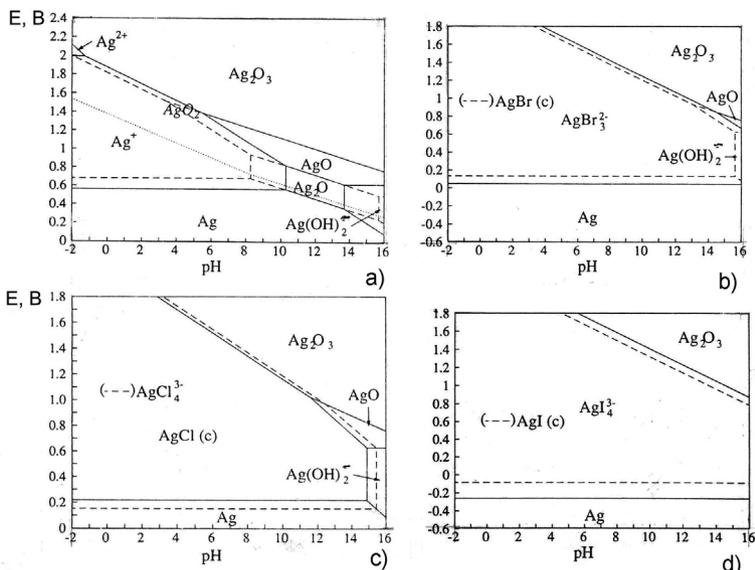


Рис. 3.4. Диаграммы E – pH для $Ag-H_2O$ (a) [45] и $Ag-X-H_2O$ систем ($X-Cl^-$) (b), Br^- (c), I^- (d) при 298 К [58].

валентного серебра Ag^+ с устойчивой электронной структурой $[36Kr]4d^{10}$, с заполненной d -орбиталью ($4d^{10}$). Отщепление двух электронов от иона Ag^+ с заполненной $4d^{10}$ оболочкой требует для разрыва связи (E_{cb}), например, в AgF_2 268 кДж/моль [12].

Поэтому в нейтральных и умеренно кислых растворах серебро окисляется сильными окислителями (озон, персульфаты и др.), образуя черные AgO и Ag_2O_3 , которые неустойчивы в воде и разлагаются с выделением кислорода. На E – pH диаграмме 3.4 показаны обширные области существования Ag^+ и Ag_2O_3 , видны узкие области устойчивости Ag^{2+} , Ag_2O и Ag_2O_2 . В очень кислых средах озон ($E_{O_3/O_2}^0 = 2,07$ В [9]) и персульфаты ($E_{ox/red}$ персульфатов = 2,01–2,123 В [11]) окисляют ионы Ag^+ с образованием черных растворов двухвалентного серебра. Эти растворы являются сильными окислителями, окисляющими перекись водорода до O_2 , Mn^{2+} до MnO_4^- , Ce^{3+} до Ce^{4+} , Tl^+ до Tl^{3+} , VO^{2+} до VO_2^+ , IO_3^- до IO_4^- , NH_4^+ до N_2 , NO , NO_2 . Разбавление раствора

**Таблица 3.2. Стандартные потенциалы полуреакций серебра
при 298 К (отн. н.в.э.) [2, 4-7]**

Полуреакции	E° , В	Полуреакции	E° , В
1	2	3	4
$\text{Ag} + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{I}^{-}$	-0.3468	$\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{SeO}_3^{2-}$	0.3629
$\text{AgIO}_3 + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{IO}_3^{-}$	0.354	$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-} + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{SO}_3^{2-}$	0.3629
$\text{Ag}(\text{IO}_3) + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{IO}_3^{-}$	0.763	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.295
$\text{Ag}(\text{IO}_3)_2 + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{IO}_3^{-}$	0.725	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0.017
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$	0.4573	$\text{Ag}_2\text{WO}_4 + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{WO}_4^{2-}$	0.654
$\text{AgN}_3 + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{N}_3^{-}$	0.29	$\text{Ag}(\text{acetate}) + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{acetate}$	0.4660
$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{NH}_3$	0.603	$\text{Ag}(\text{acetate}) + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{acetate}$	0.643
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0.373		
$\text{AgNO}_2 + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2^{-}$	0.564		
$\text{AgO}^{-} + 2\text{H}^{+} + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	2.220	$\text{Ag}(\text{alanine})_2^+ + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{alanine}$	0.375
$\text{AgO}^{+} + 2\text{H}^{+} + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag}^{+} + \text{H}_2\text{O}$	1.772		
$\text{AgO}^{+} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Ag}^{+} + \text{H}_2\text{O}$	1.998	$\text{Ag}(\text{benzoate}) + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{benzoate}$	0.746
$\text{AgO}^{+} + 2\text{H}^{+} + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	2.016		
$\text{Ag}_2\text{O}^{+} + \text{H}_2\text{O}^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^{-}$	0.342	$\text{Ag}(\text{chloroacetate}) + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{chloroacetate}^{-}$	0.422
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow 2\text{Ag}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.670	$\text{Ag}(\text{chloroacetate})_2 + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{chloroacetate}^{-}$	0.486
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow 2\text{Ag}^{+} + 6\text{OH}^{-}$	1.757	$\text{Ag}(\text{citrate}) + 3e^{-} \leftrightarrow 3\text{Ag} + \text{citrate}^{3-}$	0.5046
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{Ag}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.360	$\text{Ag}(\text{3-cyanopyridine})_2^+ + e^{-} \leftrightarrow 3\text{Ag} + 2(\text{3-cyanopyridine})$	0.629
$\text{AgO} + e^{-} \leftrightarrow \text{AgO}^{-}$	0.351	$+3e^{-} \leftrightarrow 3\text{Ag}$	
$\text{AgO}^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{AgO}^{-}$	1.288		
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow 2\text{AgO} + 2\text{OH}^{-}$	0.739	$\text{Ag}(\text{4-cyanopyridine})_2^+ + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + 2(\text{4-cyanopyridine})$	0.618
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow 2\text{AgO}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	0.960		
$\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^{-}$	0.607		0.482
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^{-}$	1.711	$\text{Ag}(\text{dimethylamine})_2^+ + e^{-} \leftrightarrow \text{Ag} + 2 \text{dimethylamine}$	-0.758
$\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3e^{-} \leftrightarrow 3\text{Ag} + \text{PO}_4^{3-}$	0.3402	$\text{Ag}(\text{dipyridyl})_2^+ + e^{-} \leftrightarrow 3\text{Ag}(\text{dipyridyl})_2$	0.600

1	2	3	4
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691	$\text{Ag}(\text{ethylamine})^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2 \text{ethylamine}$	0.600
$\text{AgSCN} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{SCN}^-$	0.08951	$\text{Ag}(\text{ethylamine})_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2 \text{ethylamine}$	0.368
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{SCN}^-$	0.304	$\text{Ag}(\text{ethylenediamine})^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{ethylenediamine}$	0.361
$\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 3\text{SCN}^-$	0.231	$\text{Ag}(\text{formate}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{formate}^-$	0.502
$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 4\text{SCN}^-$	0.214	$\text{Ag}(\text{glycine})_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2 \text{glycine}$	0.392
$\text{Ag}(\text{glycylglycine})^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{glycylglycine}$	0.639	$\text{Ag}(\text{pyridine})^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{pyridine}$	0.682
$\text{Ag}(\text{glycylglycine})_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{glycylglycine}$	0.505		
$\text{Ag}(3\text{-methoxypyridine})^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 3\text{-methoxypyridine}$	0.707	$\text{Ag}(\text{pyridine})_2^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{pyridine}$	0.549
$\text{Ag}(4\text{-methoxypyridine})^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 4\text{-methoxypyridine}$	0.665	$\text{Ag}_2(\text{tartrate})^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{tartrate}$ $\text{Ag}(\text{thiourea})_3 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 3 \text{thiourea}$	0.5610 0.026
$\text{Ag}(3\text{-methoxypyridine})_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2(3\text{-methoxypyridine})$	0.583	$\text{Ag}(\text{methoxypyridine})_2^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2 \text{methoxypyridine}$	0.655
$\text{Ag}(4\text{-methoxypyridine})_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2(4\text{-methoxypyridine})$	0.583	$\text{Ag}(\text{nicotiamede})_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2 \text{nicotiamede}$	0.609
$\text{Ag}(\text{methoxypyridine})^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{methoxypyridine}$	0.614	$\text{Ag}(\text{isonicotinamide})_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2 \text{isonicotinamide}$	0.699
$\text{Ag}(\text{methoxypyridine})_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{methoxypyridine}$	0.399	$\text{Ag}_2(\text{oxalate}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{Ag oxalate}$	0.4647
$\text{Ag}(\text{methoxypyridine})_2 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{methoxypyridine}$	0.625	$\text{Ag}(\text{picrate}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{picrate}$	0.17

Ag(II) приводит к диспропорционированию двухвалентного серебра с образованием соединений трехвалентного AgO^+ , Ag_2O_3 и одновалентного серебра Ag^+ . В щелочных растворах в присутствии окислителей серебро покрывается коричневой пленкой Ag_2O , слабо растворимой в растворах едкого кали [45]. Произведение растворимости Ag_2O в воде равно $\text{PP} = 1,6 \cdot 10^8$ [46].

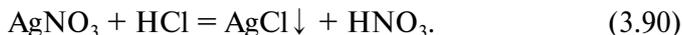
Галогениды серебра. Фторид серебра можно получить по реакции



Необходимый оксид серебра получают, окисляя свежеприготовленное металлическое серебро перекисью водорода или осаждая его оксид из нитрата серебра (500 г/л) гидроксидом натрия [47–56]. Бромид, хлорид и иодид серебра получают по обменным реакциям галогенидов калия (или натрия) с нитратом серебра

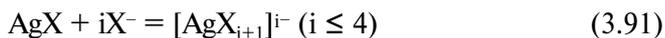


где X – Cl, Br, I. Синтез бромида серебра проводят при искусственном освещении, а иодида серебра – при красном свете [10]. В лабораторной практике AgCl получают по обменной реакции



Хлорид серебра отфильтровывают, промывают водой. Для предотвращения разложения его сушат в темноте при 353–363 К или в вакуумных сушильных шкафах при более низких температурах.

В водных растворах, содержащих избыток галогенидов, галогениды серебра растворяются с образованием комплексов [46, 49, 50]:



Константы полной диссоциации комплексов $[\text{AgX}_4]^{-3}$ для хлоридов, бромидов и иодидов соответственно равны $2,0 \cdot 10^5$, $5,4 \cdot 10^8$, $1,3 \cdot 10^{13}$ [46]. По данным [57] в иодидных растворах серебра $[\text{I}^-] : [\text{Ag}^+] > 1:1$ образуются 2 полиядерных комплекса $[\text{Ag}_2\text{I}_6]^{4-}$ и $[\text{Ag}_3\text{I}_8]^{5-}$ по реакциям конденсации



Константа нестойкости комплекса $[\text{Ag}_2\text{I}_6]^{4-}$ равна $\beta_{2,6} = (5 \pm 3) \cdot 10^{29}$, а для комплекса $[\text{Ag}_3\text{I}_8]^{5-}$ $\beta_{3,8} = (25 \pm 5) \cdot 10^{45}$. Константы равновесия реакций (3.92) и (3.93) соответственно равны $K_{p,2,6} = 15 \pm 10$ и $K_{p,3,8} = 250 \pm 150$.

На рис. 3.4 b, c, d приведены E–X⁻ – pH диаграммы для систем серебро–галогенид–ион (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻) – вода по [59]. На E–X⁻ – pH диаграммы (рис. 3.4 b) видны обширные области существования твердых растворов AgCl, Ag₂O₃ и узкие поля устойчивости AgO (при pH ≥ 12) и Ag(OH)₂⁻ (при pH ≥ 14,7). При повышении в растворе активности хлорид–ионов до 2 твердый AgCl растворяется с образованием ионов тетрахлорида серебра(I) $[\text{AgCl}_4]^-$. Интересно, что при электроокислении серебра в хлоридных растворах при потенциалах ниже потенциала полуреакции Ag/AgCl на поверхности серебра образуются два различных монослоя. Первый монослой представляет собой смесь AgOH и AgCl. Второй слой представляет собой покрытие поверхности чистым хлоридом серебра AgCl [59].

Диаграммы E – X⁻ – pH для бромидных и иодидных систем приведены на рис. 3.4 c, d. В бромидных системах (рис. 3.4 c) при активности бромид ионов, равной = 1, в равновесии с металлическим серебром находятся: AgBr(тв), комплексные ионы $[\text{AgBr}_3]^{2-}$, Ag₂O₃ и только при pH ≥ 14,5 проявляется узкая область устойчивости AgO. Гидрокомплекс $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ образуется при $a_{\text{Br}^-} = 0,1$ и pH ≥ 15,5).

В иодидных системах (рис. 3.4 d) при активности иодид ионов, равной $a_{\text{I}^-} = 0,1$ область устойчивости комплексных ионов $[\text{AgI}_4]^-$ сужается.

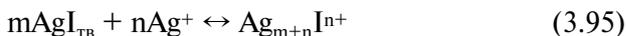
Растворимость галогенидов серебра в воде и водных растворах галогенидов щелочных металлов C_{MeX} в диапазоне температур 298÷573 К можно рассчитать по уравнению [60]

$$S = (\text{PP}/C_{\text{MeX}})(1 + K_1C_{\text{MeX}} + K_2C_{\text{MeX}}^2 + K_nC_{\text{MeX}}^n), \quad (3.94)$$

где K – константы устойчивости галогенидных комплексных ионов в растворах при T = const; PP – произведение растворимости галогенидов серебра. Произведения растворимости в воде хлоридов, бромидов и иодидов серебра по различным данным отли-

чаются между собой и соответственно равны $1,8 \cdot 10^{-10}$, $5,0 \cdot 10^{-13}$, $2,3 \cdot 10^{-16}$ [61] и $1,78 \cdot 10^{-10}$, $5,3 \cdot 10^{-13}$, $5,3 \cdot 10^{-13}$, $8,3 \cdot 10^{-17}$ [46].

В растворах перхлоратов серебра иодид серебра растворяется в соответствии с уравнением



с образованием частиц Ag_2I^+ , Ag_3I^{2+} , Ag_4I^{3+} [62]. Растворимость иодида серебра в растворах перхлората серебра $S_{\text{AgClO}_4} = 0,5$ М при ионной силе $\mu = 4$ описывается уравнением

$$S_{\text{AgI}} = \sum_{n=-1}^N K_n[\text{Ag}^+]. \quad (3.96)$$

На основе экспериментальных данных рассчитаны следующие значения констант равновесия ($N = 3$): $K_0 = 6 \cdot 10^{-9}$, $K_1 = 6 \cdot 10^{-6}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-4}$, $K_3 = 3,7 \cdot 10^{-3}$. Для K_{-1} использовали величину $4,5 \cdot 10^{-17}$, равную произведению растворимости AgI в 4 М NaClO_4 . В растворах с концентрацией $\text{AgClO}_4 > 0,5$ М (вплоть до 4 М AgClO_4) экспериментальная растворимость AgI ниже расчетной растворимости, что обусловлено образованием частиц Ag_6I^{3+} вместо Ag_4I^{3+} .

Закономерности вакуумной дистилляции для очистки хлорида серебра от примесей тяжелых металлов исследованы в работе [51]. Хлорид серебра термообрабатывали при 873, 973 и 1073 К в вакууме и остаточном давлении в системе $\rho_{\text{ост}} = 0,933$ Па. При температурах 773–923 К давление насыщенных паров большинства хлоридов на 2–5 порядков выше, чем AgCl (рис. 3,5 [49, 51]).

По данным [49], в случае вакуумной дистилляции при $\rho_{\text{ост}} = 133,3$ Па скорость испарения (w) многих хлоридов–примесей по сравнению с хлоридом серебра при 873 К ($w_{\text{AgCl}} = 4,1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·с)) значительно выше: TiCl – на 5 порядков; CoCl_2 , ZnCl_2 , PbCl_2 , на 4; CdCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 , MgCl_2 , на 3; CuCl_2 , на 2. Скорость испарения хлорида натрия меньше, чем AgCl , лишь в 1,8 раза [49]. В работе [51] в результате вакуумной дистилляции получены образцы хлорида серебра и золота с содержанием примесей железа, алюминия, меди, магния, никеля, хрома, марганца менее $1 \cdot 10^{-4}$ %. При термообработке в тече-

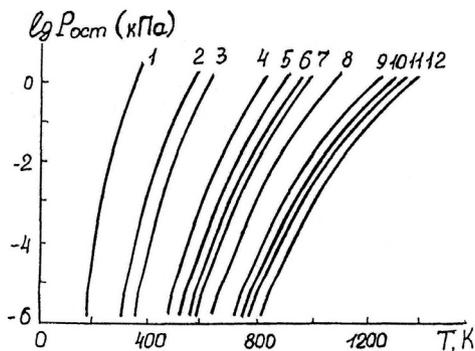


Рис. 3.5. Зависимость температуры вакуумного испарения хлоридов металлов-примесей и хлорида серебра от остаточного давления в системе [49]:
 1 – $SbCl_3$; 2 – $BiCl_3$;
 3 – $SnCl_2$; 4 – $CoCl_2$;
 5 – $MnCl_2$; 6 – $PbCl_2$;
 7 – $MgCl_2$; 8 – $NiCl$;
 9 – $FeCl_2$; 10 – $AgCl$;
 11 – $CaCl_2$; 12 – $AuCl$

ние 5 ч при 873 К $AgCl$, легированного примесями $CaCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_2$ – по $5 \cdot 10^{-2}$ %; $MgCl_2$ – 0,1; $PbCl_2$ – $1 \cdot 10^{-2}$; $MnCl_2$ – $2 \cdot 10^{-3}$ %, их содержание в хлориде серебра снизилось более чем в 10^2 – 10^3 раз. Лишь содержание примесей $CuCl_2$ и $MgCl_2$ составило $1 \cdot 10^{-3}$ % и $5 \cdot 10^{-4}$ % соответственно.

Авторы работы [51] очищенный хлорид серебра восстанавливали до металла водородом при 773 К. Полученную губку серебра сплавляли в слиток при 1273 К ($T_{пл}$ серебра 1233,9 К). Установлено, что при этом сопутствующие примеси не восстанавливаются до металла. Поэтому очистка серебра от примесей происходит на стадии восстановления хлорида серебра водородом и при сплавлении губки серебра в слиток. По данным спектрального анализа, содержание примесей в полученном высокочистом серебре составляло (%): меди $\leq 0,6 \cdot 10^{-5}$ %; магния и алюминия по $\leq 0,2 \cdot 10^{-5}$; никеля $< 0,1 \cdot 10^{-5}$; кремния $\leq 0,8 \cdot 10^{-5}$; свинца $< 6 \cdot 10^{-5}$; железа $< 2 \cdot 10^{-5}$ %. Теоретические и технологические аспекты получения высокочистых галогенидов серебра, рассмотрены в работах [48, 52–56, 63, 64]. Особенности получения иодида серебра высокой чистоты описаны в работе [49].

Цианиды серебра. Цианидные комплексы серебра $AgCN$, $Me[Ag(CN)_2]$, (где Me – Na^+ , K^+), $H[Ag(CN)_2]$ широко используются в гальванотехнике и гидрометаллургии серебра. Цианид серебра $AgCN$ может быть получен при добавлении в раствор

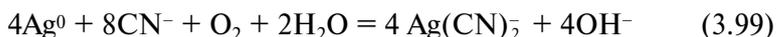
нитрата серебра меньше стехиометрического соотношения раствора цианида натрия или калия



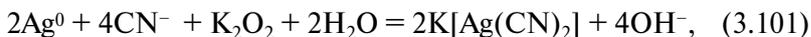
Выпадает белый кристаллический осадок цианида серебра AgCN . Температура плавления AgCN составляет около 593 К. Цианид серебра ограниченно растворим в воде $\text{Pr} = 7,0 \cdot 10^{-15}$, но хорошо растворим в кислотах, аммиаке и растворах цианидов. В щелочных растворах цианидов серебро (I) образует комплексы $[\text{Ag}(\text{OH})\text{CN}]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ с константами устойчивости соответственно $1,68 \cdot 10^{13}$, $7,1 \cdot 10^{19}$, $3,5 \cdot 10^{20}$, $2,6 \cdot 10^{19}$. Цианидные комплексы серебра используют при выщелачивании сульфидных руд цианидом натрия в щелочных растворах



В щелочных растворах цианидов серебро растворяется в присутствии окислителей и соответствующие окислительно–восстановительные потенциалы составляют $E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}^0}^0 = -0,300$ В и $E_{\text{Ag}(\text{CN})/\text{Ag}^0}^0 = 0,040$ В. Реакция растворения серебра в цианидном растворе в присутствии кислорода



по аналогии с реакцией золота протекает, очевидно, в две стадии (см. уравнения (3.65) и (3.66)). Реакции с цианидами в присутствии других окислителей протекают по уравнениям:



Константы равновесия реакций (3.98)–(3.102) свидетельствуют, что они протекают самопроизвольно с образованием комплексных ионов цианидов серебра(I).

Сульфат серебра. Сульфат серебра широко используется в технологических процессах извлечения и рафинирования серебра. Растворимость сульфата серебра слабо зависит от температуры. Ниже приведены значения растворимости сульфатов серебра в воде и логарифмы их произведений растворимости:

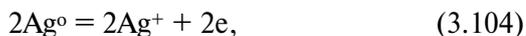
Температура, К	273	293	313	333	353	373	423	473
Растворимость	5,7	7,9	9,8	11,5	11,3	14,1	–	–
Ag ₂ SO ₄ , г/1000 г H ₂ O								
lg ПР*	–	–	–	–4,40***	–	–	–	–4,62
	5,288	4,835**	4,655			4,33	4,36	
S, моль/л	0,017	0,025	0,0261	0,034	–	0,036	0,035	0,029

Данные показывают, что растворимость сульфата серебра в воде в зависимости от температуры проходит через максимум при 373 К, отвечающий его концентрации 0,0360 моль/л. Такое поведение температурной зависимости растворимости сульфата серебра в воде обусловлено частичным его гидролизом при высоких температурах.

Поэтому представляло интерес изучить растворимость серебра в концентрированной серной кислоте по протекающей реакции



Изучение закономерностей растворения серебра в концентрированной серной кислоте марки «х.ч.» проводили в термостатируемой ячейке в интервале температур 481–593 К. На рис. 3.6 приведена кинетическая кривая растворения металлического серебра в концентрированной серной кислоте при 503 К. Линейный ход зависимости lg v–τ (рис. 3.7) свидетельствует о протекании реакции первого порядка. Химизм реакций растворения серебра в концентрированной серной кислоте можно представить следующей совокупностью реакций:





Лимитирующей стадией реакции растворения является

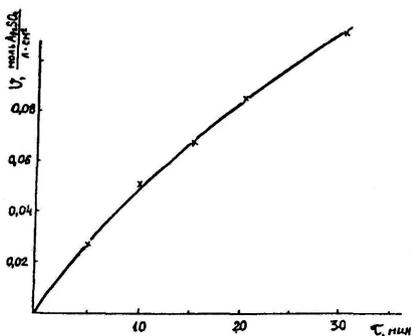


Рис. 3.6. Зависимость скорости растворения металлического серебра в концентрированной серной кислоте при 503 К.

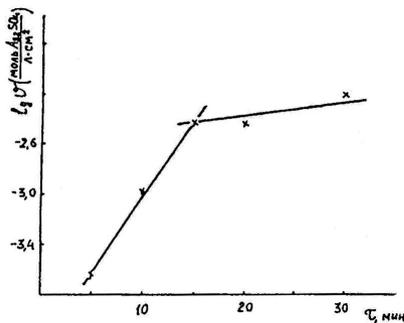
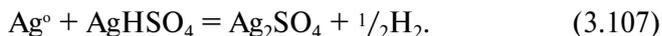


Рис. 3.7. Зависимость скорости растворения серебра в концентрированной серной кислоте от времени в полулогарифмических координатах $\lg v - \tau$.

отщепление электрона по реакции (3.104), а присоединение иона серебра к аниону HSO_4^- по реакции (3.106) протекает обратимо. Данные также показывают, что реакция взаимодействия металлического серебра с кислым сульфатом серебра AgHSO_4 протекает с высокой скоростью по реакции



Исследования также показали, что на скорость взаимодействия серной кислоты с металлическим серебром влияние оказывает вода. На рис. 3.8 приведена зависимость скорости растворения серебра в серной кислоте от концентрации воды. Видно, что чем выше концентрация воды в серной кислоте, тем ниже концентрация сульфата серебра в образующемся растворе.

Из данных рис. 3.8 следует, что при $[\text{H}_2\text{O}]$ в $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 0,3$ моль/л концентрация сульфата серебра резко возрастает.

Исследования показали, что в концентрированном растворе серной кислоты при 603 К растворяется 3143,39 г/л Ag_2SO_4 . На рис. 3.9 сопоставлены растворимости сульфата серебра в воде (кривая 1) и в растворе концентрированной серной кислоты (кривая 2) от обратной температуры. Видно, что эти зависимости линейны. Причем, в концентрированной серной кислоте растворимость сульфата серебра на 2 порядка превышает растворимость его в воде. Исследования показали, что если вылить концентрированный раствор сульфата серебра в воду, то сульфат серебра выпадает в осадок. При этом выделяется высокочистый сульфат серебра, в котором содержание примесей (Pd, Cu, Sb, Bi, Sn, Pb, Au, Fe, Al) не превышает $n \cdot 10^{-4}$ % масс., а основного вещества — Ag_2SO_4 не менее 99,999 % масс.

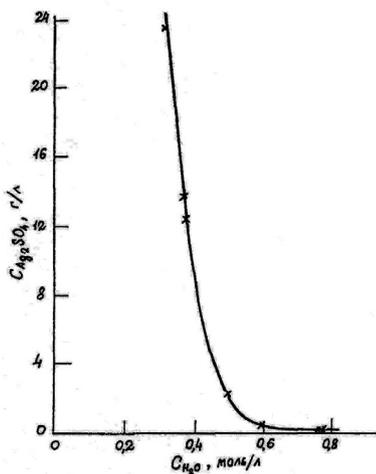


Рис. 3.8. Зависимость скорости растворения серебра в серной кислоте от концентрации воды.

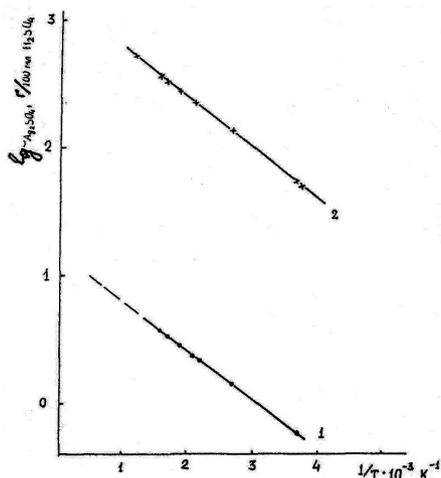
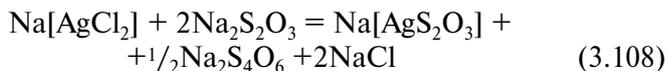


Рис. 3.9. Зависимость растворимости сульфата серебра в воде (кривая 1) и в растворе концентрированной серной кислоты (кривая 2) от обратной температуры.

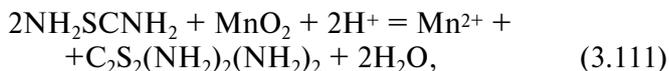
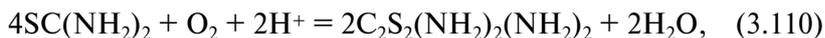
Тиосульфаты серебра. При избытке тиосульфат взаимодействует с хлоридом серебра по реакции:

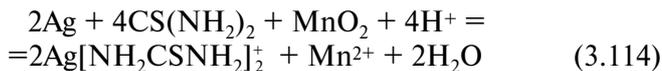


с образованием устойчивых комплексов $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$, $\text{Na}_2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Степень окисления золота в комплексе равна 1. Константы полной диссоциации K_1 , K_2 и K_3 соответственно равны $6,6 \cdot 10^8$, $2,9 \cdot 10^{13}$ и $1,4 \cdot 10^{14}$ [46]. Константы устойчивости комплексов серебра с тиосульфатом, соответственно равные: $\beta_1 = 7,1 \cdot 10^8$; $\beta_1 = 2,9 \cdot 10^{13}$; $\beta_1 = 1,0 \cdot 10^{14}$, свидетельствуют о высокой прочности этих комплексов. Тиосульфат один из немногих реактивов, растворяющих хлорид и бромид серебра.

Роданидные комплексы серебра могут явиться альтернативными заменителями цианидного выщелачивания золота из руд. Из данных таблицы 3.2 видно, что серебро в роданидных растворах образует комплексы $[\text{Ag}(\text{SCN})]$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ с константами диссоциации соответственно равными $5,6 \cdot 10^4$, $1,6 \cdot 10^8$, $2,8 \cdot 10^9$, $4,7 \cdot 10^9$ [46].

Тиомочевинные комплексы серебра. При выщелачивании золота из руд тиомочевинной также образуются тиомочевинные комплексы серебра, меди и других сопутствующих примесей [39]. В присутствии окислителя (Fe^{3+} , O_2 , O_3 , MnO_2 и др.) в кислых растворах тиомочевина эффективно растворяет самородное серебро и взаимодействует с соединениями серебра по реакциям:





Стандартные потенциалы реакций (3.112) и (3.114), равные соответственно $E^0 = 0,395 \text{ В}$ и $E^0 = 1,207 \text{ В}$ [39], свидетельствуют, что равновесие этих реакций сдвигается вправо – в сторону образования комплексных соединений серебра(I) с тиомочевинной. Скорость растворения серебра в сернокислном растворе описывается уравнением

$$V = 20.635 \cdot [\text{CS}(\text{NH}_2)_2] \cdot e^{0.636} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot e^{0.555}, \quad (3.115)$$

где 0,636 и 0,555 порядки реакции по тиомочевине и серной кислоте соответственно.

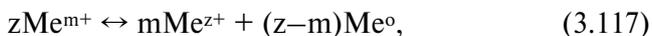
Нитраты серебра. Нитрат серебра(I) обладает чрезвычайно высокой растворимостью в водных растворах (222,5 г на 100 г H_2O при 293 К и 770 г – при 373 К) и органических растворителях (пиридине, спиртах и др.). Готовят растворы нитрата серебра(I) растворением металлического серебра в азотной кислоте. Кристаллы AgNO_3 получают выпариванием растворов нитрата серебра. Температура плавления нитрата серебра 482,85 К, разложения – около 573 К. Нитрат серебра(I) устойчив на воздухе до примерно 620 К, а при 713 К разлагается на металл и окислы азота.

3.3. Кинетика и механизм электродных процессов, электроосаждение и растворение многовалентных благородных металлов [76–90]

Разряд и ионизация многовалентных благородных металлов



сопровождается сопутствующими химическими реакциями диспропорционирования (ДПП) ионов низшей валентности Me^{m+}



Возможны электродные процессы с предшествующими реакциями репропорционирования (РПП)



В этом случае окисление ионов Me^{m+} протекает по электрохимической реакции



$$i = i_a - i_k = k_a \left| Me_S^0 \right| \exp(m\beta F\theta / \nu RT) - k_k \left| Me^{m+} \right| \exp(-m\alpha F\theta / 2RT) \quad (3.120)$$

Анодные процессы

Нами установлено [2, 9, 166, 167], что реакции ДПП ионов Me^{m+} протекают с высокой скоростью

$$-d \left| Me^{m+} \right| / d\tau = k_1 \left| Me^{m+} \right| z - k_2 \left| Me^{z+} \right| m \quad (3.121)$$

Константа равновесия реакции ДПП интерметаллидов Me^{m+}

$$K_{ДПП} = \left| Me_S^0 \right|^{(z-m)} \left| Me^{z+} \right| m / \left| Me^{m+} \right|. \quad (3.122)$$

Если Me_S^0 отвечает активности металла на поверхности электрода или в амальгаме, то уравнение (3.120) преобразуется к виду

$$i_{ДПП} = k_a K^{1/z-m} \cdot \left| Me^{m+} \right|^{z/(z-m)} \left| Me^{z+} \right|^{m/z-m} \cdot \exp(-m\beta F\theta / \nu RT) - k_k \left| Me^{m+} \right| \exp(-m\alpha F\theta / 2RT), \quad (3.123)$$

При равновесном потенциале E_p получим соотношение для плотности тока обмена

$$i_{ДПП} = k_a K^{1/z-m} \left| Me^{m+} \right|^{z/z-m} \left| Me^{z+} \right|^{m/z-m} \cdot \exp(-m\beta F\theta / \nu RT) = k_k \left| Me^{m+} \right| \exp(-m\alpha F\theta / \nu RT), \quad (3.124)$$

При $i_a \gg i_k$ и $i_k \gg i_a$ получим выражения для анодных и катодных токов

$$i_a = k_a K^{1/(z-m)} \cdot \left| \text{Me}^{m+} \right|^{z/(z-m)} / \left| \text{Me}^{z+} \right|^{m/zm} \cdot \exp(m\beta F\Delta\theta/vRT), \quad (3.125)$$

$$i_a = k_k \left| \text{Me}^{m+} \right| \exp(-m\alpha F\Delta/vRT), \quad (3.126)$$

При $m = 1$ зависимость $\Delta\theta$ от $\lg i_a$ отвечает выражению

$$\Delta E = -RT/\beta F \ln k_{a1} + RT/(z-1)\beta F \ln \left| \text{Me}^{z+} \right| / K_{\text{ДПП}} - zRT/(z-1)\beta F \ln \left| \text{Me}^+ \right| + RT/\beta F \ln i_a \quad (3.127)$$

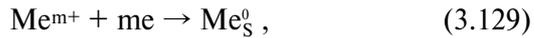
$\text{Me}^{m+} K_{\text{ДПП}}, \left| \text{Me}^{z+} \right| \text{Me}^{m+} = f(i_a)$; $\left| \text{Me}^{m+} \right| = f(a_{\text{H}_2\text{O}}, \Psi \text{ электродита, } T, \dots)$ поэтому зависимость $\lg i_a = f(\Delta\theta)$ не является линейной.

При $i_a \ll i_d \left| \text{Me}^+ \right|, \left| \text{Me}^{z+} \right| = \text{const}, K_{\text{ДПП}} = \text{const}$

$$\Delta E = \text{const} + RT/\beta F \ln i_a \quad (3.128)$$

Катодные процессы

Катодной реакции разряда ионов низшей валентности (ИНВ)



$$K_{\text{рпп}} = \left| \text{Me}^{m+} \right|^{z/m} / \left| \text{Me}^{z+} \right|^m \left| \text{Me}_S^0 \right|^{(z-m)}. \quad (3.130)$$

$$d \left| \text{Me}^{m+} \right| / dt = K_{\text{рпп}}^{1/z} \left| \text{Me}^{z+} \right|^m - \left| \text{Me}_S^0 \right|^z \quad (3.131)$$

$$i_k = k_k K^{1/z}_{\text{рпп}} \left| \text{Me}^{z+} \right|^{1/z} \left| \text{Me}_S^0 \right|^{(z-m)z} \exp(-m\alpha F\Delta\theta/vRT). \quad (3.132)$$

При $\Delta E = 0$

$$i_0 = k_k K^{1/z}_{\text{рпп}} \left| \text{Me}^{z+} \right|^{1/z} \left| \text{Me}_S^0 \right|^{(z-m)z} \exp(-m\alpha F\theta/pRT) \quad (3.133)$$

Для случая $m = 1$

$$\Delta E = RT/\alpha F \ln k_k + RT/z \alpha F \ln \left| \text{Me}^{z+} \right| / K_{\text{рпп}} + RT/z \alpha F \ln \left| \text{Me}^{z+} \right| + (z-1)RT/z \alpha F \ln \left| \text{Me}_S^0 \right| - RT/\alpha F \ln i_k \quad (3.134)$$

Поскольку $K_{\text{ppп}}, |Me^{m+}|, |Me^{z+}| = f(i_k)$ зависимость $\lg i_k = f(\Delta E)$ также не является линейной.

При $i_k \ll i_d$ и $m = 1$ $|Me^+|, |Me^{z+}| = \text{const}, K_{\text{ppп}} = \text{const}$

$$\Delta E = \text{const} + RT/\alpha F \ln i_k \quad (3.135)$$

При $i_k \gg i_a$

$$i_k = k_k K^{1/2}_{\text{ppп}} |Me^{z+}|^{1/2} |Me^{z+}| Me^0_S |^{(z-m)/z} \exp(-m\alpha FE/RT) \quad (3.136)$$

Для исследования кинетики и механизма электродных реакций использованы различные методы, описанные в статьях и монографиях [3–14, 18–20, 61, 66, 87–104].

3.4. Сверхчистые благородные металлы и технический прогресс

Развитие новых отраслей науки и новой техники в наступившем XXI веке по-прежнему зависит от успехов в создании нового поколения материалов, в том числе так называемых наноматериалов, отличающихся высокой химической и кристаллофизической чистотой [1–3]. Научно–технический прогресс многих отраслей науки, техники и промышленности тесно связан с достижениями в разработке технологий получения сверхчистых благородных металлов и металлоидов, которые используют для синтеза материалов и сплавов с заданными свойствами, применяемых в полупроводниковых квантовых генераторах, электронной технике, атомной энергетике, магнитометрах, низкотемпературных термоэлементах, фотосопротивлениях, счетно–решающих устройствах, в электронно–вычислительных машинах новых поколений и др. Благородные металлы – золото, серебро, платина, рутений, родий, палладий, осмий, иридий обладают уникальными свойствами: высокой коррозионной стойкостью, тепло- и электропроводностью, отражающей способностью (золото, серебро, родий), жаростойкостью (иридий, родий) и находят широкое применение в различных областях науки и техники. Значительное количество золота и серебра используется в ювелирной промышленности, для изготовления

золотых и серебряных монет, создания золотых запасов в банковском деле. Благодаря использованию этих металлов активно развиваются такие области новой техники как опто– и микроэлектроника, электронная промышленность, они применяются при изготовлении специальных сплавов, полупроводниковых диодов, транзисторов, интегральных микросхем и вспомогательных устройств – переключателей, низкоомных разъемов, клемм для высокочастотной техники.

Благородные металлы и полупроводниковые материалы, традиционно используемые в приборостроении, должны быть химически и кристаллофизически чистыми, т.е. не должны содержать посторонних элементов–примесей и должны иметь совершенную кристаллическую структуру – «кристаллофизическую чистоту», поскольку посторонние примеси и дефекты в кристаллической структуре приводят к появлению внутри запрещенной зоны промежуточных энергетических уровней, изменяющих характеристики приборов.

В настоящее время наиболее жесткие требования к чистоте металлов и материалов предъявляют атомная энергетика, полупроводниковая электроника и нанотехнологии. Это связано с тем, что электрофизические и ядерные свойства металлов и материалов более чувствительны к их чистоте, чем физико–химические, и сильно зависят от природы некоторых примесей, названных лимитирующими. Как установлено, содержание примесей в металлах и элементах, применяемых в этих трех отраслях промышленности, использующих 4/5 всех химических элементов, не должно превышать 10^{-8} – 10^{-14} % [3]. Причем требования к чистоте металлов и глубине их очистки непрерывно растут. Представлен анализ эволюции требований и достижений в технологиях получения высокочистых металлов и металлоидов в период 1900–2000 гг., а также прогнозируемые требования к ним в период 2010–2050 гг. Логический ход кривой $\lg[\Sigma Me_{i,j}]$ (где $Me_{i,j}$ – массив данных высокочистых металлов и металлоидов) показал, что в 2010–2050 гг. содержание примесей в материалах, которые будут использоваться в электронной технике и прочее должно быть на уровне 10^{-10} – 10^{-16} %. Поэтому необходимо совершенствовать известные и разрабатывать

новые технологии получения сверхчистых металлов, металлоидов и материалов на их основе. В работах [3, 87–104] описаны технологии получения сверхчистых металлов золота, серебра, платиноидов электролизом, а также способы выращивания монокристаллов кремния и других металлов и металлоидов, содержащих 99,99999999–99,9999999999 % основного вещества.

В поисках новых материалов для опто– и микроэлектроники во всем мире проводятся интенсивные исследования по синтезу материалов (полупроводники, световоды, высокотемпературные сверхпроводники и др.) из максимально высокочистых компонентов и выращиванию бездефектных кристаллов на Земле в «стерильных» условиях, например, под водой (Япония) или на дне океана (Бразилия), а также в космосе в условиях невесомости (Россия, США, Франция).

В настоящее время с помощью совершенных технологий на единице поверхности микролазера в 1 см² размещают более 1 млн. приборов. Самые большие приборы имеют диаметр около 5 мкм, а самые маленькие – 1 мкм.

Дальнейшая миниатюризация приборов и устройств, продолжавшаяся около 10–15 последних лет XX в., привела к разработке наноматериалов. Производство наноматериалов и их наноструктур с заданными свойствами, например, углеродных нанотрубок, нанотрубок на основе нанополупроводников (монослойных), наноразмерных полупроводников, наноразмерных сверхпроводников, в последнее десятилетие стало одним из главных направлений современной нанотехнологии. На основе нанотехнологий и наносистемного синтеза наноматериалов с заданными свойствами с помощью самоорганизации нанокластеров, возникло новое направление в развитии нанотехники, получившее название «наноиндустрии». Особенно интенсивно развивается «наноиндустрия» в США, Японии, Китае и России. Функциональные системные наноструктуры с заданными свойствами имеют размеры около 10–100 нм (1,0 нм = 1,0·10⁻⁹ м). Начиная с 2000 г. в США бюджетное финансирование приоритетной программы «Национальная нанотехнологическая инициатива» непрерывно росло и в 2000, 2003 и 2006 годах составляло: 84,3; 710,9 и 925 млн. долл. соответственно. В Японии более 15 лет раз-

рабатывается долговременный проект «Атомная технология». Об успехах Японии в области развития нанотехнологий можно судить по объемам роста внутреннего рынка товаров и услуг, связанных с «наноиндустрией», который в 2005 г. составил 270 млрд. долл., а в 2006 г. — превысил 300 млрд. долл.

Поэтому полагают, что наука и изделия промышленной и бытовой электроники и источников энергии (топливные элементы) XXI в. будут иметь наноразмерный характер. Особый интерес представляют наночастицы размером меньше одного нанометра. Такие частицы, например, благородных металлов, содержащие около 10 атомов, будучи нанесенными на матрицу формируют «поверхностную частицу», не имеющую объема и обладающую высокой реакционной способностью [97–104] и новыми физико–химическими свойствами [1–7, 91–104]. Поэтому из синтезированных с помощью нанотехнологий Y–образных нанотрубок изготавливают нанотранзистеры, обладающие более высоким быстродействием по сравнению с «классическими» транзистерами. Проблема «быстрого» синтеза Y–образных нанотрубок пока еще не решена. Создание простой и эффективной технологии синтеза Y–нанотранзистеров приведет к революции в нанoeлектронике [98–104]. Для микросхемотехники большую перспективу имеют металлизированные углеродные нанотрубки, а также сложные конфигурации наноструктур, которые могут заменить чип компьютерного процессора и утроить производительность нанотранзистеров.

В целом, развитие нанотехнологий приведет к развитию сверхмощных и сверхминиатюрных компьютеров, сканирующих зондовых микроскопов, позволяющих видеть отдельные атомы и молекулы, сканирующих туннельных микроскопов, позволяющих наблюдать и контролировать положение отдельных атомов с точностью до нескольких ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), к созданию атомно–силового микроскопа, обладающего высокой разрешающей способностью, а также сканирующего оптического микроскопа ближнего поля, способного получать информацию о фазовых переходах в исследуемой среде и др. Рассматриваются и другие достижения и проблемы технического прогресса в XXI веке [3, 26, 31].

ГРАВИТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ РУД И ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

4.1. Гравитационные методы переработки руд с получением золото- и серебросодержащих концентратов.

Промышленное значение месторождений золота и благородных металлов Украинского рудоносного щита уже определено, как отмечалось выше, для одиннадцати месторождений и продолжает устанавливаться на основе данных геологоразведочных работ для других месторождений золота и сопутствующего серебра в Украине [1-3].

Известно большое количество технологий извлечения самородного (крупного и тонкого) металлического и связанного золота и сопутствующего серебра в кварцевых, окисленных, а также упорных сульфидно-арсенопиритных руд, которые применимы и для извлечения этих металлов из рудного сырья Украины. Золото в упорных рудах тесно ассоциировано с арсенопиритом, пиритом и пирротинном и, как правило, находится в субмикронной форме, без термообработки трудно поддающееся извлечению. Для извлечения золота из россыпных руд, коренных месторождений золота и получения концентратов золота используют технологии гравитационного обогащения, включающие процессы рудоподготовки и выщелачивания путем цианирования, обработки хлор-, бром-, иодопроизводными, тиомочевинной, тиоцианатом калия и другими реагентами.

Технологии рудоподготовки коренных месторождений золота к обогащению и получению богатых по золоту концентратов или гидрохимическому переделу включают процессы дробления (по схеме сухого измельчения на мельнице Аэрофол или мокрого самоизмельчения на мельнице Каскад) и измельчения (по схеме с цианированием или с обработкой другими окислителями), гравитационные и флотационногравитационные процессы обогащения с получением шлихового золота, гравитационных или флотационных концентратов. Закономерности

рудоподготовки, измельчения и раскрытия руд рассмотрены в работе [4]. Кинетика измельчения руд описывается уравнением

$$K = qV/F, \quad (4.1)$$

в котором K – коэффициент скорости измельчения; q – истинная удельная производительность установки (мельницы) по вновь образованному классу крупности, представляющая собой общую удельную производительность мельницы по готовому классу при измельчении руды, не содержащей подрешетного продукта ($q = 1$), $t/(m^3 \cdot ч)$; V – объем мельницы, m^3 ; F – масса измельчаемой руды, t .

Уравнение раскрытия руды в открытом цикле имеет вид

$$P = 1 - (1 - P_0) \exp(-\eta t); \quad (4.2)$$

$$\eta = \lambda V / \rho, \quad (4.3)$$

где P , P_0 – степень вскрытия рудного материала соответственно в измельченной и исходной руде; η – массовая доля нерудных материалов в руде; λ – истинная удельная производительность мельницы по вскрытому минералу, $t/(m^3 \cdot ч)$.

По уравнению кинетики раскрытия руды (4.2) при измельчении ее в открытом цикле можно по одному экспериментальному замеру рассчитать результаты раскрытия руды в замкнутых циклах. В этом случае уравнение (4.2) преобразуют к виду

$$P = 1 - (1 - P_0) \exp(-\lambda V / \rho Q), \quad (4.4)$$

в котором Q – производительность мельницы по руде, $t/ч$.

На основе анализа данных авторами [4] показано, что значения истинной удельной производительности по вскрытому нерудному материалу устанавливается при оценке измельчаемости руд. На основе экспериментальных данных выбирается и рациональное оборудование и для раскрытия вкрапленных руд. В этом случае оперируют коэффициентом селективности разрушения, равным

$$i = \lambda q. \quad (4.5)$$

Истинная удельная производительность и коэффициент селективности разрушения зависят от вкрапленности минералов, в нашем случае золота, характера и прочности их срастания, которые наиболее полно характеризуют структурные свойства руд [4, 5].



Рис. 4.1. Типичная технологическая схема переработки золотосодержащей руды по [6].

Типичная схема переработки золотосодержащей руды приведена на рис. 4.1 [6]. Дробление руды осуществляют в три стадии в щековых (1-я стадия), конусных дробилках (2-я стадия) с получением крупных и средних фракций руды (-20 мм) и на завершающей 3-й стадии в короткоконусных дробилках с получением крупности материала -6 мм. В соответствии со схемой

измельчение исходной руды проводят в шаровых мельницах с чугунными шарами в известковой щелочной среде с цианистым калием [7] или в оборотных цианистых растворах [6]. Измельчение руд в растворах растворителей значительно сокращает продолжительность последующего выщелачивания золота и серебра в агитаторах и сокращает расход реагентов. Однако использование при этом шаровых мельниц имеет следующие существенные недостатки: 1) большой износ шаров; 2) продукты износа – тонкодисперсное железо, вследствие цементации растворенного в реагенте-растворителе золота, приводит к потере 7-9 % золота из-за его цементации на поверхности продуктов износа шаров – частицах железа; 3) деформация поверхности золотинок и впрессовывание частиц рудных минералов, затрудняющих доступ реагентов при выщелачивании; 4) большой расход реагентов при выщелачивании; 5) большой расход электроэнергии – 16,8 кВт·ч/т руды. Поэтому более эффективно измельчение золотосодержащих руд в рудногалечных мельницах, получивших название самоизмельчающих, которые лишены указанных недостатков и обеспечивают более полное раскрытие золотинок. Научно обоснованные режимы измельчения золотосодержащих руд в рудногалечных мельницах с получением заданных параметров рудных материалов развиты в работах [8, 9]. Расход электроэнергии в этом случае ниже и составляет 13,4 кВт·ч/т руды [7, 10]. В настоящее время процесс рудоподготовки после грубого дробления руды в две-три стадии рудный материал подвергают тонкому измельчению до 80 % класса – (0,04÷0,07 мм) в самоизмельчающих мельницах, работающих в замкнутом цикле с гидроциклами или классификаторами [6]. В процессе рудоподготовки происходит значительная деформация золотинок, которая усугубляется накоплением свободного в циркулирующих продуктах передела, что приводит к многократному прохождению золота через измельчительный аппарат и, как следствие, к его самоистиранию [11]. Установлено, что при более чем 10-кратном уплощении частиц золота ($k_{\text{упл}} = d_{\text{нач}}/\delta_{\text{кон}} \geq 10$), потери золота в первичных циклах обогащения возрастают. Уплощение частиц наиболее сказыва-

ется при обогащении руд с помощью винтовых и конусных сепараторов, отсадочных машин, желобов и шлюзов. В то время как концентрационные столы при умеренных нагрузках эффективно извлекают частицы золота средних размеров даже при коэффициенте уплощения равном 50-60. Экспериментально установлено, что в продуктах концентрационного стола золотины имеют следующие коэффициенты уплощения: в концентрате – около 10, в промпродукте – 40-50, в хвостах – около 100 [11].

При изучении закономерностей гравитационного обогащения установлено, что при дроблении даже до крупности -10 (20) мм наиболее легко раскрываются крупные (более 0,4-0,5 мм) пластинчатые зерна золота. Степень их раскрытия выше 65-70 %. Частицы крупного золота с размерами 0,4-0,5 мм и мелкого с размерами 0,05-0,25 мм в большей части раскрываются при измельчении до -1,0 и -0,5 мм соответственно. Хуже всего раскрываются частицы золота неправильных форм и их агрегаты – комковатые, дендритообразные, амебообразные, спутанные сетчатые и удлиненные частицы, а также все разновидности мелкого золота (-0,05 мм) и тонкого (-0,01 мм), для которых необходимо измельчение руды до класса -0,2 мм, -0,074 мм, а в отдельных случаях даже до класса -0,043 мм. Сложные развитые поверхности такого золота образуют механически прочные агрегаты с зернами порообразующих и сульфидных минералов, которые не всегда разрушаются при измельчении, а иногда упрочняются путем заклепывания золотин [11].

При гравитационном обогащении в статических условиях эффективно выделяются в тяжелую фракцию минералы с размерами частиц 150-200 мкм и плотностью 5-7 г/см³ и частицы крупностью 70-100 мкм с плотностью 15-17 г/см³ (золото, серебро). Дальнейшее снижение крупности разделяемых частиц (размер 50-70 мкм) неизбежно приводит к падению эффективности их гравитационного обогащения. В центробежных полях с $g = 100$ наблюдается эффективное обогащение даже частиц с размерами 10 мкм и ниже вплоть до наноструктур при условии соблюдения минимально необходимого перемешивания минеральных смесей в рабочих зонах разделения.

Нами отмечалось, что в зависимости от условий образования элементное золото имеет чрезвычайно разнообразную форму, размеры, плотность, химический состав. Форма золотин и их линейные размеры сильно изменяются в процессе рудоподготовки. Золото сложных геометрических форм, как отмечалось выше, обнаружено в рудопроявлениях месторождения в Побужье [12, 13]. Здесь обнаружены месторождения крупного золота с размерами до $1,6 \times 0,7$ мм разнообразной формы с линейными размерами от 0,05 до 2 мм и 2×4 мм. Обнаружены выделения также тонкодисперсного наноразмерного золота. Наиболее крупные несовершенные кристаллы золота имеют размер $1,6 \times 1,0 \times 0,5$ мм. Поверхность кристаллов характеризуется ямчатым рельефом, обусловленным отпечатками граней кристаллов пирита и кварца. В Побужском районе Украинского рудного щита (УРЩ) в Белоцерковско-Одесской гнейсо-гранулитовой зоне, в Западном Приазовье в железистых и магнетит-содержащих кварцитах и др., а также в южной краевой части УРЩ юга Украины, а также в западной части УРЩ обнаружено видимое тонкодисперсное золото и серебро [14, 15]. Золото месторождения Побужья, также как и золото Кировоградского региона, относится к золоту, легко обогащаемому гравитационными методами. Золотосодержащие полиметаллическое месторождение Мужиева содержит собственно золотые (штокверки и жилы), легко обогатимые гравитационными методами руды [16], и для них применимы золото-полиметаллические или флотационные технологии. В свете вышеизложенного, не существует идентичных месторождений золота и поэтому каждая руда в технологическом плане требует индивидуального подхода, поскольку минералогический состав, размеры золотин и строение золотосодержащих пород и руд определяют их прочность и способность к измельчению и истиранию. Поэтому необходим индивидуальный подход при создании технологических схем гравитационного обогащения золота из руд в концентраты в каждом конкретном случае [17, 18]. Максимальной износостойчивостью при дроблении и измельчении руд обладают кварцевые диориты, граниты, жильный кварц и др. Поэтому

при измельчении золотосодержащих руд необходимо добиваться максимального раскрытия золотин без переизмельчения рудного материала. Для извлечения золота из переизмельченного рудного сырья – тонкоизмельченной руды требуется повышенный расход цианидов, иодидов, тиомочевины и других реагентов.

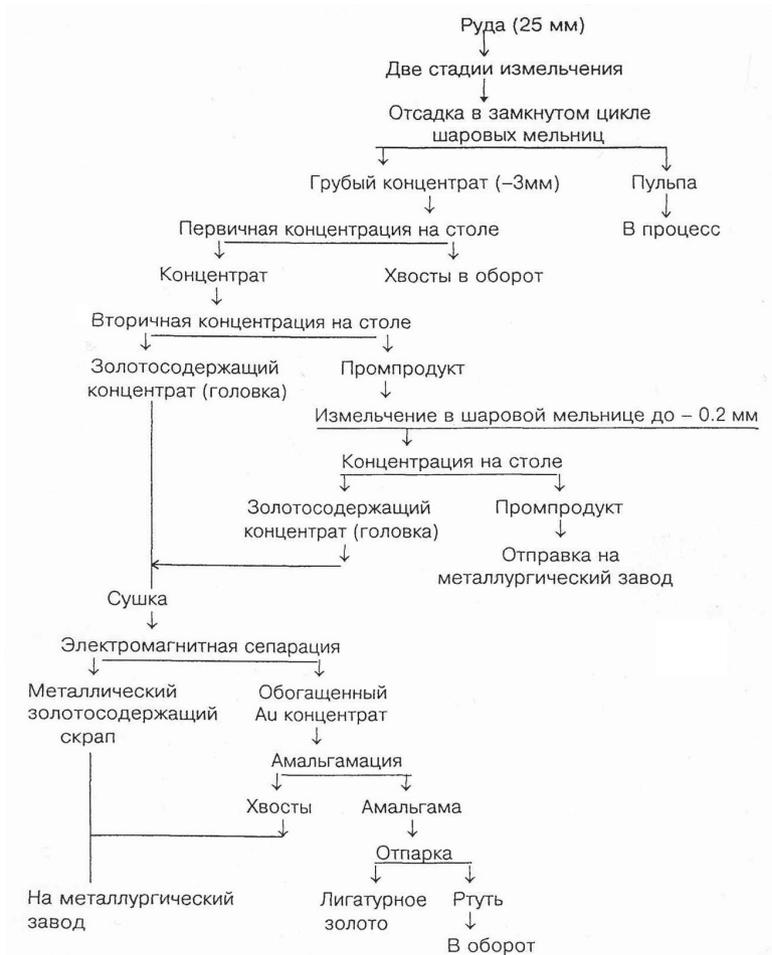


Рис. 4.2. Принципиальная схема переработки золотосульфидных концентратов, полученных гравитационным методом [19].

Типичная схема переработки гравитационных золото-сульфидных концентратов приведена на рис. 4.2 [19].

Выход гравитационных концентратов золота на обогатительных фабриках и золотоизвлекательных заводах составляет 0,25-1,0 % и выше. В гравитационные концентраты извлекается в зависимости от совершенства используемого оборудования 30-90 % от исходного золота в руде.

В последние 10 лет широкое применение нашли валковые дробилки высокого давления (ВДВД), в которых дробление материала происходит в замкнутом пространстве с общим усилием, прилагаемым на валки от 3000 до 20000 кН [20]. Рудные золотосодержащие материалы, измельчающиеся в ВДВД, имеют крупность 0,015-0,03 мм. При этом используют дробление материала в один прием, в несколько приемов и в несколько приемов с контрольным грохочением. Использование дробилок ВДВД уменьшает на 20-30 % по сравнению с обычными дробилками выход измельченной руды класса +0,3 мм и на 10-25 % повышает выход класса -0,074 мм. Даже после одной операции дробления кварцевых золотосодержащих руд в дробилке ВДВД материал приобретает крупность от 23 до 37 % по классу -0,074 мм. Исследования влияния измельчения руды на установке ВДВД на выщелачивание золота показали, что извлечение золота зависит как от типа руды (руды штата Невада, США (а) и ЮАР (б)), так и от класса крупности руды (от 2 до 0,075 мм). Как видно из рис. 4.3 извлечение золота после измельчения руды на установке ВДВД до -0,3+0,15 мм ÷ -0,074 мм крупности составляет 90-98 %, что значительно выше по сравнению с продуктами выщелачивания после измельчения на валковой дробилке. Особенно наглядно видны из рис. 4.3 в преимущества применения дробилки ВДВД по сравнению с обычной валковой дробилкой при дроблении и последующем выщелачивании золота в колоннах высококремнистой золотосодержащей руды. Ход кривых свидетельствует, что при дроблении руды на установке ВДВД извлечение золота происходит не только более интенсивно, но и количество получаемого золота на 15-18 % выше. Анализ затрат на организацию измельчения

золотосодержащих руд показал, что капитальные затраты на сооружение установки с производительностью 6 млн.т руды в год составляют 6 млн. долл. США.

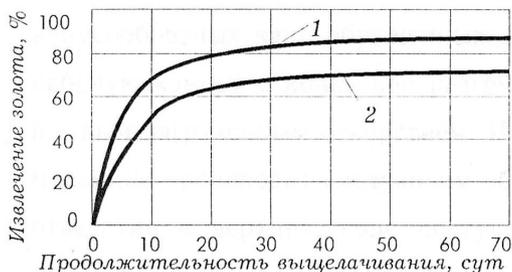


а



■ 1 ▨ 2

б



в

Рис. 4.3. Зависимость степени выщелачивания золотосодержащей руды штата Невада, США (а) и ЮАР (б) от класса крупности и продолжительности выщелачивания (в) в колоннах [20]: 1 – дробление на установке ВДВД; 2 – дробление на обычной валковой дробилке.

Расчеты показали, что при переработке 6 млн.т руды в год с содержанием золота 2,57 г/т, расходе электроэнергии 5 кВт·ч на 1 т руды, стоимости электроэнергии 0,05 долл. США за 1 кВт·ч, затратах на износ оборудования (футеровки) 0,15 \$/т руды, расходах на ремонт и обслуживание 0,1 \$/т руды, цене золота 380 \$/унция затраты окупятся менее чем через 0,5 года, а при нынешней цене золота 1500 \$/унция, в 5 раз меньше (месяц). Причем, по сравнению с обычной технологией дробления использование дробилок ВДВД за 10 лет эксплуатации установки по [20] должно принести около \$130 млн. дополнительной прибыли.

Поэтому в современных технологических схемах для руд, как крупного самородного золота, так и мелкого при измельчении используют мельницы самоизмельчения. Причем, последние более экономичные по сравнению с другими. Устройство мельниц самоизмельчения таково, что процесс измельчения происходит в результате инерционного силового взаимодействия измельчаемого рудного материала во встречных потоках.

На рис. 4.4 приведена схема конструкции мельницы самоизмельчения модели МАП-15 по [21]. Мельница состоит из корпуса и установленных в нем вращающихся в противоположные стороны вокруг вертикальной оси полых конусообразных чаш, обращенных друг к другу основаниями и образующих рабочую камеру с кольцевой разгрузочной щелью. Верхняя чаша снабжена осевым загрузочным отверстием. Измельчение рудного материала в данной мельнице происходит следующим образом. Исходная руда через загрузочное отверстие в верхней чаше поступает в рабочую камеру. Под действием центробежных сил, сил тяжести и трения куски руды захватываются поверхностью чаш, образуя два вращающиеся в противоположные стороны потока, на границе которых в результате действия трех сил создается активная зона самоизмельчения. При этом куски самоизмельчаемой руды центробежными силами отбрасываются на внутреннюю поверхность конусообразных чаш и под действием составляющих центробежных сил перемещаются вдоль поверхностей, а под действием сил тяжести в гравитационном поле

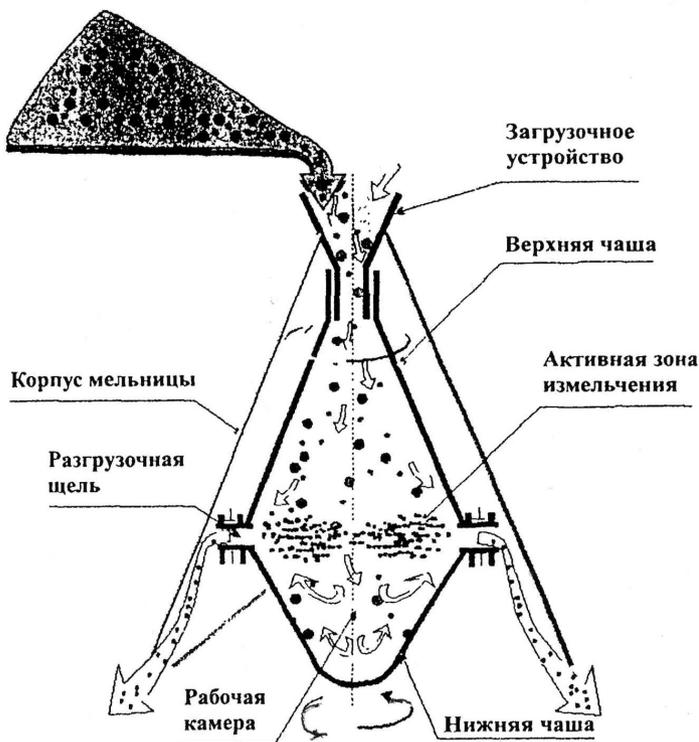


Рис. 4.4. Схема конструкции мельницы самоизмельчения модели МАИ-15 [21].

перемещаются вниз, измельчаются и образующиеся частицы поступают к разгрузочной щели и через нее выводятся из рабочей камеры. Размер частиц заданного класса определяется частотой вращения чаш и шириной разгрузочной щели. Содержание класса $-0,074$ мм в готовом продукте составляет 55-70 %. Модель МАИ-15 имеет следующие параметры:

- диаметр рабочего органа у основания чаш, мм 1500;
- максимальный размер куса рудного материала при питании, мм 100;
- компенсация износа футеровки 0-30;
- число оборотов, мин⁻¹ 40-130;

- привод чаш: электрический, отдельный;
- диапазон регулирования ширины (раскрытия) разгрузочной щели, мм 0-100.

Установленная мощность двигателей (кВт) при синхронном числе оборотов мин–1: 750 при 2×160 ; 1000 при 2×200 . Мельница МАП-15 предназначена для эксплуатации как в закрытом помещении, так и на открытых площадках при температуре окружающего воздуха от -20 до $+50$ °С и относительной влажности от 20 до 90 %. Обычно крупное золото и золото средних размеров выводят в голове процесса с помощью гидроловушек и отсадочных машин. Для получения бедных по золоту отвалных хвостов часто используют винтовые сепараторы и винтовые шлюзы, а также конусные сепараторы. В технологических схемах получения концентратов золота также часто применяют следующее оборудование: струйный предконцентратор СКБ-6 (АООТ «Завод «Труд» СКБ ГОМ), отделяющий в голове процесса до 30-50 % пустой породы; отсадочные машины «Труд-6ПР» с подвижным решетом, позволяющие извлекать не только крупные, но и мелкие частицы золота; центробежные отсадочные машины ЦОМ-1 с непрерывной разгрузкой концентрата, обладающие высокой производительностью; концентрационные столы СКО-1-3.5, обеспечивающие многократное обогащение золота в товарном концентрате [22, 23].

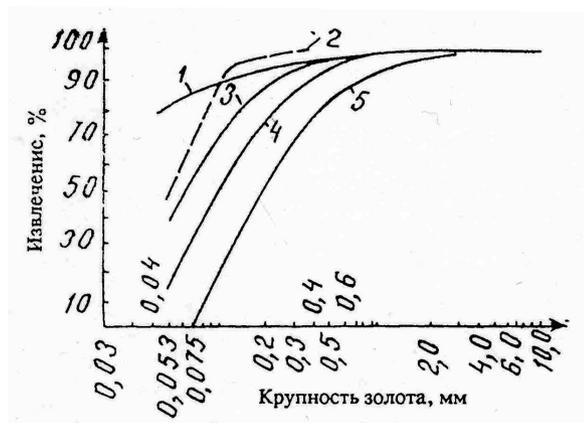


Рис. 4.5. Зависимость извлечения золота от крупности золота в золотоносной руде при использовании различного типа гравитационного оборудования по [22].

На рис. 4.5 представлена зависимость извлечения золота от крупности золота в рудах при использовании различного типа оборудования. Видно, что наибольшей эффективностью при извлечении золота обладают отсадочная машина «Труд-6ПР» с подвижным решетом (рис. 4.5, кривая 1) и ОМ-ИНС (Голландия), позволяющая выделять в голову процесса до 90 % пустой породы перерабатываемой руды в хвосты обогащения (кривые 2 и 3) и отсадочная машина МОД-3 (кривая 4). Наименьшую эффективность имеют шлюзы (кривая 5). Автором [24] разработана конструкция нового промывочного устройства – гравитационного углового концентратора (ГУК) и развит способ обогащения золотоносных песков, в основе которого лежит сегрегационный механизм разделения частиц. В концентраторе ГУК сохранены все положительные качества гравитационного метода обогащения и устранены недостатки традиционных шлюзов. Предложенный концентратор представляет собой систему последовательно работающих модулей, расположенных под углом элементов и плоскостей прибора, соотношение длины, высоты и ширины отдельных модулей определяются в зависимости от гранулометрического состава гидросмеси. Производительность концентраторов ГУК типов ГУК-30, ГУК-40, ГУК-50 и ГУК-75 по твердому веществу соответственно равна 20-30; 40; 50 и 75 м³/ч, а расход воды составляет 80-150; 110-200; 240-300 и 320-400 л/с. Суммарное извлечение золота при использовании концентратора ГУК-30 возрастает на 41,3 % благодаря дополнительному улавливанию частиц золота крупностью -0,5 мм. Высокой эффективностью при извлечении рассыпного мелкого и тонкого золота из песков, а также при обогащении золота из рудного сырья, в том числе и содержащего тонкое золото, обладают центробежные сепараторы «Нельсон» (компания Knelson Separators, Канада), которые сочетают с гидроциклонами [11]. Центробежный концентратор «Нельсон» был изобретен в 1980 г, а полностью автоматизированный аппарат с центральной разгрузкой был запущен в эксплуатацию в 1992 г на руднике провинции Онтарио (Канада) и др. [11, 25].

Исследования закономерностей центробежного процесса показали, что вращение конуса со скоростью 400 об/мин создает центробежную силу, в 60 раз превышающую гравитационную, в результате чего более эффективно происходит отделение тяжелых частиц золота от легких частиц минералов [26]. В концентраторе «Нельсон» крупнозернистое золото извлекается более чем на 80 %, мелкозернистое (<40 мкм) – 32 %. Содержание золота в концентрате после обработки в течение 50 мин достигало 1211 г/т, а после продолжительности операции до 4-8 ч увеличивало до 5-11 кг Au/т. По данным [27] эффективность разделения тонких частиц минералов в центробежных полях значительно повышается, что позволяет обогащать шламистые и тонкоизмельченные руды.

Экспериментально установлено, что увеличение скорости вращения ротора значительно больше влияет на возрастание центробежной силы (С), чем увеличение диаметра ротора центрифуги,

$$C = G\omega^2/gr, \quad (4.6)$$

где G – вес вращающегося тела, н; r – радиус вращения, м; ω – окружная скорость вращения, равная

$$\omega = wr = 2\pi nr/60, \quad (4.7)$$

где w – угловая скорость вращения, рад/сек; n – число оборотов в минуту.

Центростремительное ускорение в поле центробежных сил, как видно из уравнения (4.6), равно ω^2/r . По [28] отношение центробежного ускорения к ускорению силы тяжести названо фактором разделения

$$Kp = \omega^2/gr. \quad (4.8)$$

После подставления значения окружной скорости вращения из уравнения (4.7) в уравнение (4.8) выражение для фактора разделения приобретает вид

$$K_p = \pi n^2 / 900. \quad (4.9)$$

Если принять радиус ротора центрифуги равным 0,25 м, а скорости вращения 400, 1000, 1500, 2250 и 3000 оборотов в минуту, то получим значения факторов разделения соответственно равные 44,4, 278, 625, 1406 и 2500. Эти цифры показывают, что 7,5-кратное увеличение числа оборотов ротора приводит к 56-кратному увеличению фактора разделения: с 44,4 до 2500. Последнее обусловлено тем, что эффективность разделения и гравитационного в том числе зависит от разности потенциальной энергии минеральной взвеси до и после разделения. Изменение же потенциальной энергии пропорционально прикладываемому к взвеси центростремительному ускорению [28, 29]. Поэтому при конструировании разделительных установок необходимо уделить должное внимание влиянию на фактор (коэффициент) разделения центростремительного ускорения (функция вращения ротора центрифуги) на частицы разной плотности и размеров.

Уравнение для расчета скорости движения в центробежном поле разделяемых частиц определенного размера и плотности предложено в работе [27]:

$$v_0 = [k(D/k)^2 A(\rho_1 - \rho) / \rho] / 17 + 0.555(D/k) \sqrt{D \cdot A(\rho_1 - \rho) / \rho}, \quad (4.10)$$

где D – диаметр шаровой частицы; A – центростремительное ускорение; k – кинематическая вязкость; ρ_1 – плотность исследуемой частицы; ρ – плотность среды.

Центростремительное ускорение можно определить с помощью выражения

$$A = Ar(\rho k^2) / [D^3(\rho_1 - \rho) / \rho], \quad (4.11)$$

где Ar – критерий Архимеда, который рассчитывают по уравнению

$$Ar = D^3(\rho_1 - \rho)g / (\rho k^2). \quad (4.12)$$

где g – ускорение силы тяжести.

Анализ и расчет по уравнению (4.11) показывают, что скорость движения тонких зерен золота или других минеральных частиц (10 мкм и менее) возрастает пропорционально Ag , а крупных зерен золота размером превосходящих 1 мм – пропорционально корню квадратному из A [27].

4.2. Гравитационные концентраторы «Нельсона».

Физическую природу золота – высокий удельный вес ($19,3 \text{ г/см}^3$) широко используют при гравитационном извлечении золота. При наличии в рудах крупного и среднего золота, как показано в [11], следует применять для дробления руды валковые и конусные инерционные дробилки и выводить золото в голове процесса при помощи гидроловушек, отсадочных машин или центробежно-отсадочных машин Kelsey, гравитационных аппаратов «Нельсон» (Канада) или УТ (Китай). В доводочных операциях для получения богатых 60-80 % концентратов крупного золота следует применять концентрационные столы. Для среднего (-0,10 мм), мелкого (-0,05 мм) и тонкого золота (-0,01 мм) незаменимы гравитационные аппараты «Нельсон» или центробежно-отсадочные машины Kelsey. Концентраторы «Нельсон» используются и для доводки золотосодержащих продуктов крупностью 0,025 мм с получением 10-15 %-ных концентратов золота для прямой плавки при извлечении золота 70-80 % [30].

В настоящее время уже разработано 11 моделей и 26 модификаций концентраторов «Нельсон», называемых также и гравитационными аппаратами, которые нашли широкое применение на золотодобывающих предприятиях более чем в 70 странах мира [25]. В Канаде 15 золотодобывающих предприятий, используя концентраторы «Нельсон», добывают более 1250000 унций золота (38,9 т) в год, что составляет ~25% от общего количества золота добываемого в Канаде. В Австралии золотодобывающие предприятия, используя концентраторы «Нельсон» также получают около 25% австралийского золота (~82 т). Уже сотни гравитационных концентраторов «Нельсон» используются на золотодобывающих предприятиях России, Узбекистана, Казахстана и в других странах СНГ [31]. За период с 1993 по 1997 г.г. в страны

СНГ было поставлено 138 концентраторов «Нельсон»: в Россию – 109; в Казахстан – 13; в Киргизстан – 10; Узбекистан – 3; в Белоруссию – 1; в Украину – 1. Представительство Компании «Knelson Concentrators» в России находится в г. Иркутске и размещается в здании института Иргиредмет [31].

Следуя установившейся традиции «Knelson Concentrators» каждые 5 лет представляет новую продукцию и в 1997 г разработала новую модель КС-CVD высокопроизводительного концентратора, который сочетает в себе высокую производительность и эффективность извлечения при непрерывной разгрузке концентраторов. Концентратор «Нельсон», представляет собой высокоскоростную центрифугу, в которой создается центробежное поле с ускорением до 60 g [31]. Обогащительный конус устанавливается в специально разработанной вращающейся камере, помещенной в водяную рубашку.

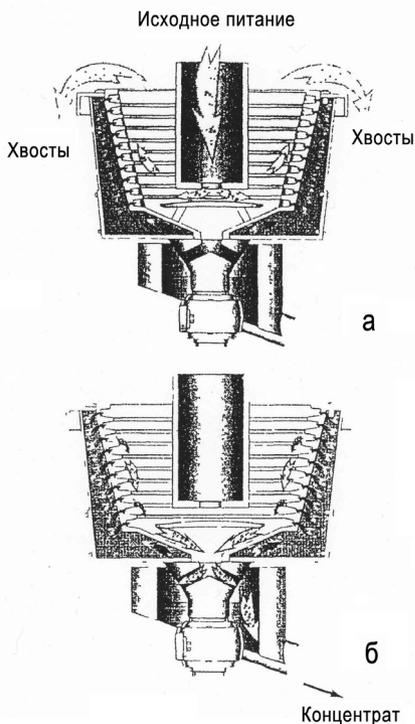


Рис. 4.6. Схематическое изображение загрузки концентратора пульпой и удаления обеззолоченных хвостов (а) и разгрузки концентратора (б) [31].

На рис. 4.6 показано устройство концентратора «Нельсон» и схема загрузки концентратора и удаления хвостов (а) и разгрузки богатого золотом концентрата (б). Ожижающая вода подается через вал ротора и как только вода заполняет камеры, вода под давлением тангенциально поступает через отверстия в обогатительные кольца (рис. 4.7).

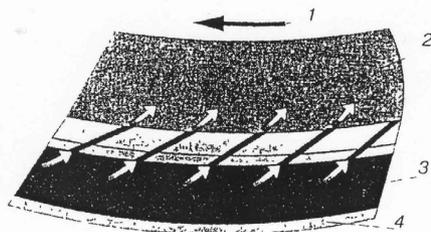


Рис. 4.7. Схематическое изображение поступления ожижающей воды в конус концентратора [31].

Основным рабочим элементом концентратора служит усеченный конус, обращенный основанием вверх, выполненный из нержавеющей стали и покрытый высокоизносостойким полиуретаном. По периметру конуса размещены горизонтальные кольцевые углубления (кольца), разделенные на сегменты. В стенке каждого кольца имеются сквозные отверстия для подачи ожижающей воды, которая поступая с внешней стороны конуса, создает противодействие ($F_{\text{воды}}$) в зоне обогащения. Пульпа поступает по центральной футерованной трубе в нижнюю часть конуса, попадает на футерованный разгонный импеллер, который распределяет пульпу равномерно по периметру конуса. Под действием центробежных сил пульпа движется вверх равномерным слоем по стенке вращающегося конуса с увеличивающейся скоростью по мере увеличения его периметра. По мере того, как твердые частицы пульпы под действием центробежных сил достигают стенок корпуса, они постепенно снизу заполняют кольцевые углубления (ловушки). Концентратор-центрифуга снабжен устройствами регулировки параметров ожижающей (промывной) воды, подаваемой на встречу центробежному полю ($F_{\text{центроб}}$) потока пульпы, что позволяет создавать называемый «кипящим» слой, в котором, по

нашему мнению, нейтрализуются центробежная составляющая поля пульпы и противодействия поля воды ($F_{\text{центроб}} = F_{\text{воды}}$) и сохраняется гравитационная составляющая поля тяжести частиц, которая является функцией удельного веса частиц и координаты горизонтальной плоскости. В результате частица золота, или другого тяжелого минерала, обладая различием в удельном весе, поверхности и скоростях движения по сравнению с легкими минеральными частицами, попадает в кольцо, вытесняет более легкий минерал и занимает его место. Форма кольца, диаметр отверстий, их число и расположение по периметру кольца, выполняющего функции ловушки для золота (или/и другого благородного металла), имеют определенные величины, вытекающие из теоретического обоснования. Обладающие меньшим удельным весом тонкодисперсные минералы пульпы, движущиеся по горизонтальной плоскости в центробежном поле отстают в скорости от перемещения тяжелых частиц золота и других тяжелых минералов. В итоге они захватываются потоком обеззолоченной пульпы, движущейся вверх к основанию конуса. Характер распределения составляющих сил центробежного поля, давления оживающей воды и гравитационного поля частиц с различным удельным весом показан на рис. 4.8.

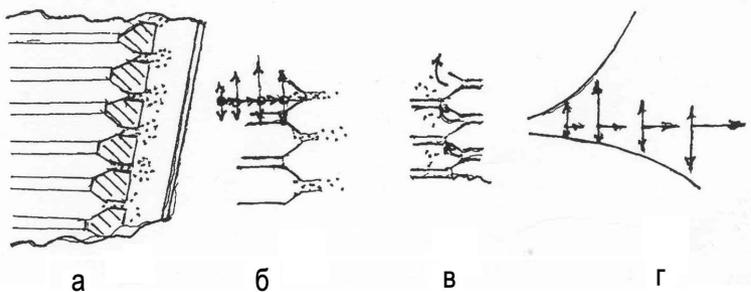


Рис. 4.8. Распределение составляющих сил центробежного поля, давления оживающей воды и гравитационного поля частиц с различным удельным весом и направлением массопереноса а) $F_{\text{центроб}} > F_{\text{воды}}$; б) $F_{\text{центроб}} = F_{\text{воды}}$; в) $F_{\text{центроб}} < F_{\text{воды}}$; г) $F_{\text{центроб}}$ в шламе и руде.

Автор работы [31] считает, что под действием ожижающей воды в кольцевых углублениях «образуется минеральная постель в виде «кипящего» слоя, в котором происходит накопление тяжелых частиц и вымывание более легких». Из анализа распределения и соотношения скорости движения в центробежном поле разделяемых частиц ($v_0 = f(A, D, k, \rho_1, \rho)$, см. уравнение (4.10)), в котором центростремительное ускорение A зависит от критерия Архимеда (см. уравнение (4.12)), следует, что скорость движения и, следовательно, разделения частиц в данном случае зависит от плотности частиц, диаметра частиц и кинематической вязкости среды. Продолжительность цикла обогащения с помощью концентратора «Нельсон» зависит от состава золотосодержащих руд. При обогащении коренных руд размер частиц (измельчение) в пульпе может составлять до 1,6 мм, а продолжительность цикла обогащения — заполнения колец-ловушек богатым концентратом, содержащим от 5 до 100 кг/т золота, может быть от 2 до 6 ч. При обогащении рассыпного золота размер частиц в пульпе может достигать 6 мм, продолжительность цикла обогащения при получении концентрата, содержащего 0,5-2,0 кг Au/т может быть равна 8-10 ч. Для каждого месторождения конкретный режим обогащения с получением концентратов заданного содержания золота определяется опытным путем при запуске машин в эксплуатацию. После завершения цикла обогащения осуществляют съем концентрата в ручном или автоматическом режиме. В настоящее время компанией «Knelson Concentrators» предлагаются следующие модификации концентраторов для извлечения свободного золота: с ручной разгрузкой: КС-3; КС-7.5; КС-10; КС-12; КС-20; КС-30 (цифра обозначает диаметр обогатительного конуса в дюймах); с центральной автоматической разгрузкой: КС-CD 10; КС-CD 12; КС-CD 20; КС-CD 30; КС-CD 48. В концентраторах с ручной разгрузкой типа КС время съема концентрата 20 мин, а при автоматической разгрузке в концентратах КС-CD время съема — 1,5-2 мин. В целом содержание золота в концентрате колеблется от 0,5 до 50, а иногда и до 100 кг Au/т. Это так называемые черновые концентраты, которые доводят переочисткой в кон-

центраторах с меньшей производительностью КС-7.5, КС-10, КС-12 или на концентрационных столах до содержания золота в концентратах достаточного для плавки его с получением черного или лигатурного золота.

Концентраторы модели «Нельсон» используются при разработке месторождений рассыпного и рудного золота крупностью от 5 мм до 5 мкм, при переработке золотосодержащих хвостов гравитационно-флотационных фабрик, а также при извлечении золота из отвальных шламов различного генезиса или получения их концентратов из рудного сырья [32]. Обогащение составляет несколько тысяч раз и позволяет направлять концентраты золота непосредственно на переработку.

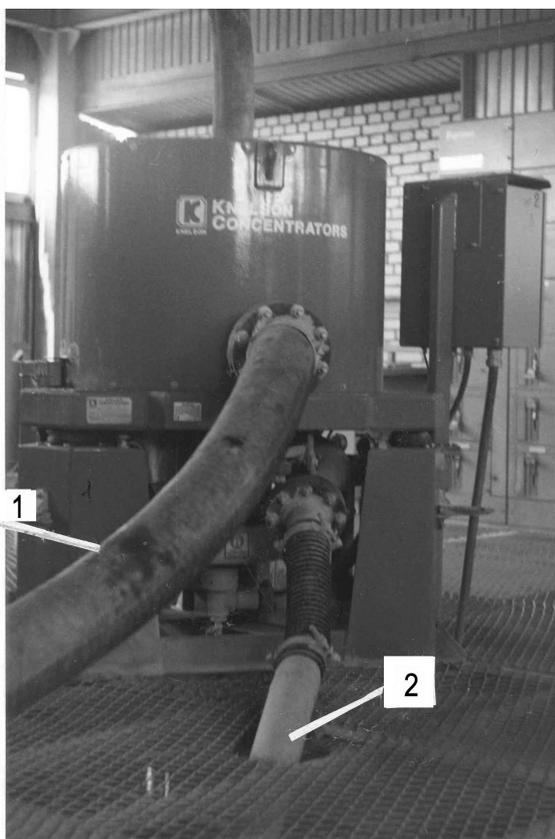


Рис. 4.9. Натуральный вид концентратора Nelson, функционирувавшем в гидрометаллургическом цехе предприятия «Укрполиметалл». 1 – Сброс шлама после отделения золота из руд Мужиевского золото-рудного месторождения; 2 – Отвод концентрата золота.

Полный перечень оборудования, производимого компанией «Knelson Concentrators», его характеристика и требования к сырью приведены в работе [31].

Натуральный вид концентратора «Knelson» приведен на рис. 4.9. Верхний трубопровод используется для отвода хвостов, а нижний трубопровод служит для отвода концентрата золота, который поступает на концентрационный стол «Gemini».

Принципиальная гравитационная схема переработки золото-содержащих руд, включающая процессы дробления, грохочения, измельчения, классификации, отсадки на концентрационном столе, обогащения на концентраторах «Нельсон» с получением золотой головки, обжиг и плавку после магнитной сепарации с получением лигатурного золота, приведена на рис. 4.10 [33].

Детально особенности использования концентратора «Нельсон» (Knelson) для обогащения золотосодержащих материалов (кварцевых малосульфидных руд, первичных гравитационных концентратов ЗИФ, пески россыпных месторождений и хвосты (эфеля) их переработки, песчано-гравийные смеси карьеров строительных материалов) описаны авторами [34]. При обогащении малосульфидной кварцевой руды с содержанием золота 11,2 г/т, измельченной до $-0,5+0$ и $-1,5+0$ мм, расходе оживающей воды 9 и 11 л/мин получен концентрат, содержащий 480 и 430 г Au/т. Извлечение золота в концентрат составило соответственно 82 и 78 %. При переработке хвостов их переработки содержание золота составило 464-500 г Au/т концентрата, хвостов доводки концентратов россыпного золота – 556 г Au/т и хвостов доводки серого шлиха на коротком шлюзе – «Американке» – 13159 г Au/т, а хвостов доводки шлюзового материала драги Северо-Ангарского ГМК – 13810-15930 г Au/т концентрата. При переработке песчано-гравийных смесей карьеров строительных материалов с исходным содержанием золота 1,7 г Au/т получены концентраты при измельчении до класса $-0,5+0,2$ и $-0,2+0$ содержащие соответственно 270 и 222 г Au/т.

Извлечение золота в концентрат составило 95,6 %. Интересно, что срок окупаемости концентратора Knelson даже при обогащении вышеописанного сырья составляет всего 2 недели [34].



Рис. 4.10. Принципиальная гравитационная схема переработки золото-содержащих руд с получением лигатурного золота [33].

Детально рассмотренное в данном разделе аппаратное оборудование ЗДП свидетельствует о его сложности, что обусловлено многостадийностью технологий дробления руд, их измельчением и недостаточной изученностью закономерностей гравитационного обогащения.

4.2.1. Совершенствование конструкций гравиконцентраторов.

Относительно невысокой эффективностью при извлечении россыпного мелкого и тонкого золота из песков в присутствии глин, а также при обогащении золота из рудного сырья, в том числе и содержащего тонкое золото, обладают центробежные сепараторы «Нельсон» (компания Knelson Concentrators, Канада), которые сочетают с гидроциклонами.

Исследования закономерностей центробежного процесса в конструкциях гравиконцентраторов типа «Нельсон» показали, что вращение конуса со скоростью 400 об/мин создает центробежную силу, в 60 раз превышающую гравитационную, в результате чего эффективно происходит отделение тяжелых частиц золота от легких частиц минералов. В концентраторе «Нельсон» крупнозернистое золото извлекается более чем на 80 %, мелкозернистое (<40 мкм) – 32 %. Содержание золота в концентрате после обработки в течение 50 мин достигало 1211 г/т (0,121 % Au), а после продолжительности операции до 4-8 ч его содержание увеличивалось до 5-11 кг Au/т (0,5-1,1 % Au). Однако концентраторы модели «Нельсон», используемые при разработке месторождений россыпного и рудного золота даже с высокой крупностью 0,2-5 мм, очень чувствительны к изменению режимов работы и требуют особой тщательности при осуществлении операции разгрузки золотосодержащего концентрата, поскольку часто наблюдается выброс последнего в хвосты, особенно в присутствии глин [48]. При переработке рудного золота высокой тонкости эффективность концентраторов типа «Нельсон» значительно снижается. В случае обогащения тонкодисперсного золота для получения 30-50 %-ного извлечения золота в концентрат необходимо варьирование ускорения силы тяжести (g) в центробежных полях от 10 до 100 g и более.

Интересные результаты получены и при обогащении золото-содержащих песков с высоким содержанием глинистых минералов с использованием концентратора «Нельсон» [35].

Из-за высокого содержания глин пески относились к труднопромывистым. Содержание золота в песках составляло в зависимости от участка от 0,15 до 1,37 г/т. Частицы золота в песках

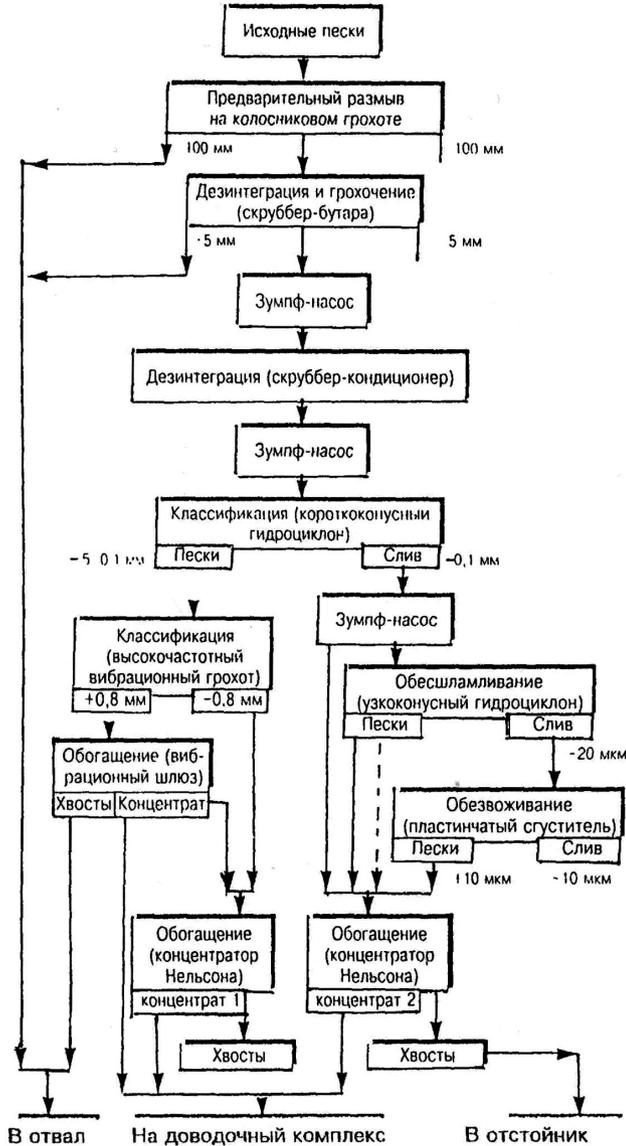


Рис. 4.11. Технологическая схема обогащения золотосодержащих песков с высоким содержанием глин [35].

имели форму, близкую к сферической, а содержание пластинчатых золотин составляло не более 10 %. Содержание в песках сопутствующих золоту тяжелых элементов составляет 0,5 %. При обогащении по золоту песков с высоким содержанием глины основными технологическими операциями являются: а) дезинтеграция исходного материала и б) обезшламливание продуктов, подвергаемых сепарации. Технологическая схема переработки золотосодержащих песков с высоким содержанием глины приведена на рис. 4.11. Технологическая схема включает процессы предварительного размыва песков на колосниковом грохоте при Т:Ж = 1:1, двухстадийную последовательную дезинтеграцию песков в скрубере-бутара и скрубере-кондиционере и двухстадийную классификацию продуктов дезинтеграции с помощью короткоконусного гидроциклона и высокочастотного вибрационного грохота. Продукт высокочастотного вибрационного шлюза обеспечивал получение концентрата богатого золотом. Продукт класса -0,8 мм поступал на обогащение с помощью основного аппарата первой ветви – концентратора «Нельсон» с получением концентрата, направляемого на доводочный комплекс. Слив класса -0,1 мм после короткоконусного гидроциклона направляется на обезшламливание с помощью узкоконусного гидроциклона с получением песков и слива с частицами -20 мкм, а затем на обезвоживание с получением песков с частицами +10 мкм, далее направляемых на обогащение с помощью второго концентратора «Нельсон» с получением концентрата 2, также направляемого на доводочный комплекс. Доводку концентратов проводили при помощи флотации и центробежного обогащения на концентраторе «Нельсон». Полученные концентраты после нескольких переочисток направляли на плавку с получением товарного золота. Содержание золота в хвостах при извлечении золота 77,5-91,0 % составляло от 0,045 до 0,09 г Au/т. Особенности изменений в конструкции аппаратов и используемых агрегатов рассмотрены в работе [35].

В 1997-1998 г.г. интенсивно проводились работы по освоению Муживевского месторождения, обладающего относительно бога-

тыми окварцованными золото– и серебросодержащими рудами. Известны данные ЦНИГРИ (г. Москва) по переработке золото-содержащих руд Мужиева (см. гл. 2). Минеральный состав руд и содержание компонентов в исследованных двух образцах (образцы № 5 и № 6) приведен в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Минеральный состав золотоносных руд Мужиевского месторождения и содержание в них основных компонентов

Наименование минералов	Содержание, %		Анализируемые компоненты	Содержание, %	
	Образец № 5	Образец № 6		Образец № 5	Образец № 6
Каолинит	49	1,8	Au, г/т	6,1	16,9
Кварц	39,3	49,1	Ag, г/т	32,6	10,1
Окись железа	3,2	27,8	SiO ₂	51,1	71,1
Барит	2,8	0,63	Al ₂ O ₃	28	16,3
Гидроокись железа	1,17	0,21	Fe ₂ O ₃	4,2	1,7
Агрегаты	1,84	19,9	Zn	0,03	Следы
Церуссит	1,96	0,01	Cu	0,01	Следы
Слюда	0,66	0,26	Pb	0,14	0,07
Полевой шпат	–	0,23	–	–	–

Руды верхней «шапки» месторождения относятся к собственно золотым и золотополиметаллическим (см. гл. 2). Химический анализ руд Мужиевского месторождения приведен в табл. 4.2 (образцы № 3 и №5). Вес исследуемых образцов № 5 и № 6 составлял по 640 кг каждого. Содержание золота в образцах, приведенных в табл. 4.1 составляло 6,1 и 16,9 г/т. Обработку образцов руд проводили по схеме: обогащение – гравитация – цианирование. По данной схеме после гравитации и концентрационного стола получали концентрат (0,15 масс.%), содержащий Au 1700-5214 г/т, Ag 904-1922 г/т при извлечении золота 41,8-26,3 %, а серебра 4,2-26,9 %. При цианировании концентрата извлечение золота в раствор составляло 3,5-7,4 г/т (53,1-56,6 %), а серебра – 23,1-51,3 г/т (53,1-70,7 %). В целом извлече-

ние золота из золотоносных руд Мужиева по выше приведенной схеме составило 98,4-99,4 %, а серебра – 74,9-78,8 %.

Таблица 4.2. Химический состав полиметаллических руд Мужиевского месторождения

Компоненты	Проба 3, %	Проба 5, %	Компоненты	Проба 3, %	Проба 5, %
Химический анализ					
Pb	5,90	2,57	MgO	0,29	1,20,520
Zn	5,70	5,47	CaO	0,17	–
Au*	4,5	1,1	K ₂ O	1,72	–
Ag*	66,3	46,40	Na ₂ O	0,05	Следы
SiO ₂	59,35	64,9	P ₂ O ₅	0,08	
TiO ₂	Нет	Нет	SO ₃	0,03	7,30
Al ₂ O ₃	6,86	8,70	Сульф	9,44	3,20
Fe ₂ O ₃	6,66	6,93	H ₂ O+CO ₂	1,8	
FeO	1,80	6,24			
Спектральный анализ					
Cd	0,025	0,50	Te	0,03	0,027
As	0,100	0,230	Ga	0,003	0,004
Sb	0,085	0,018	In	0,005	0,008
Se	0,01	0,012	Ge	0,02	0,025

*) Содержание золота и серебра приведено в г/т.

Более высокое извлечение золота из коренных руд Мужиева достигнуто на обогатительной фабрике Мужиевского золотополиметаллического комбината. Обогажительная фабрика комбината была построена за рекордный 4-х месячный срок под патронатом Государственной акционерной компании «Украинские полиметаллы» [16]. В проект было вложено более \$4 млн. Ожидали, что вложенные средства окупятся за два года. Проектная мощность обогатительной фабрики при переработке 240 тыс. тонн руды в год Мужиевского золотополиметаллического месторождения должна была быть 800-1000 кг золота. В основе технологии извлечения золота с размерами частиц (до - 0,074 мм) лежит гравитационное обогащения с использованием

концентратора «Нельсон» для получения 10-15 %-ных концентратов золота для прямой плавки при извлечении золота 78-80 %. Оборудование для измельчения золотосодержащих руд было разработано и изготовлено предприятиями Украины. Технологический процесс полностью исключает применение химических реагентов и единственным рабочим компонентом, находящемся в кругообороте, является вода. Используемая технология для извлечения золота относится к разряду экологически чистых. Выплавляемые слитки содержали золото и около 20 % серебра. Для получения марочного золота черновое золото подвергали рафинированию электролизом. Первый выплавленный слиток весил 5,721 кг и по [16] уже стал историческим экспонатом.

Технологии извлечения труднообогатимого золота из россыпных месторождений рассмотрены авторами [36]. При этом

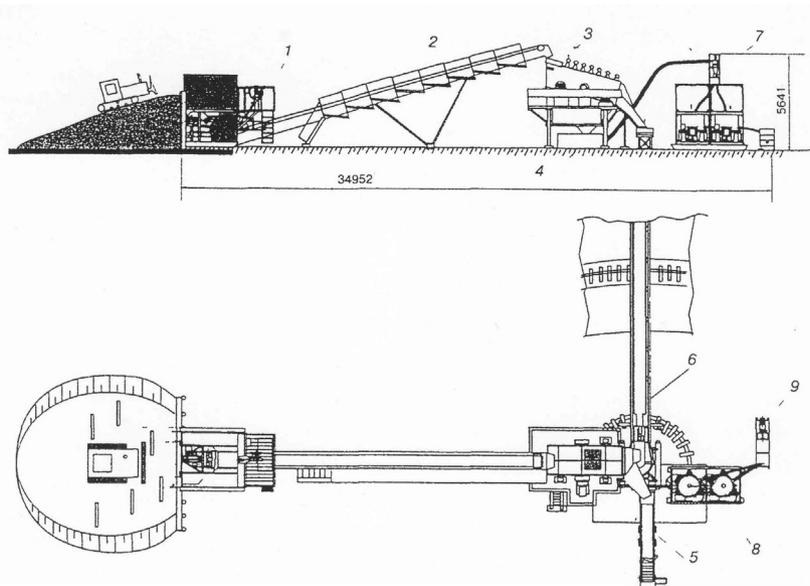


Рис. 4.12. Схема цепи аппаратов сортировочно-промывочного прибора с центробежной технологией обогащения [36]. 1 – бункер-питатель; 2 – конвейер; 3 – грохот; 4 – зумпф-насос; 5 – шлюз; 6 – отвалообразователь; 7 – гидроциклоны; 8 – концентратор «Нельсон».

используют сортировочно-промывочный прибор с центробежной технологией обогащения с модулем для извлечения мелкого золота, схема цепи аппаратов которого приведена на рис. 4.12. Исходные пески подвергаются классификации на вибрационном грохоте с интенсивным орошением водой. Раздельное обогащение надрешетной и предрешетной фракций осуществляется, соответственно, на шлюзах мелкого или глубокого наполнения и в центробежных концентраторах «Нельсон». Достоинством данной технологической схемы является низкая энергоемкость, малое потребление воды ($T:Ж = 1:4$), раздельное обогащение песков крупных и мелких классов и высокая степень извлечения золота (94,2 %). Приведенная цепь аппаратов подвижная, мобильная, легко дополняемая и перестраиваемая в зависимости от требований технологии при изменении состава песков или рудного золотосодержащего материала. Следует отметить, что в мире и в странах СНГ в последние годы интенсивно развиваются технологии извлечения золота из средних и мелких месторождений золота [33]. Последнее обусловлено тем, что самым рентабельным направлением в золотодобыче является разработка и обогащение золотосодержащих материалов средних и мелких коренных месторождений, требующих малых капиталовложений. Особенно перспективна разработка небольших по запасам (0,5-3,0 т) месторождений с использованием малогабаритных модульных золотоизвлекательных фабрик (МЗИФ) обогащения золотосодержащих руд [37, 38].

Модульные фабрики представляют собой мобильные небольшие комплектные обогатительные установки, предназначенные для быстрого освоения на начальном этапе крупных месторождений или переработки руд мелких и средних месторождений. Принцип модульного размещения и быстрого монтажа технологического оборудования требует короткого отрезка времени для запуска установки в эксплуатацию. Преимущества таких фабрик по [37, 39] заключается в следующем:

- низкие капитальные затраты на подготовительные работы и монтаж оборудования;
- краткие сроки монтажа — до 8 дней;

- минимальная отчужденность земельных участков под производственные площади;
- небольшой расход технологической воды, 60-80 м³/ч;
- небольшой штат обслуживающего персонала;
- возможность реализации различных вариантов технологических схем обогащения руд, получения концентратов и конечного продукта – золота.

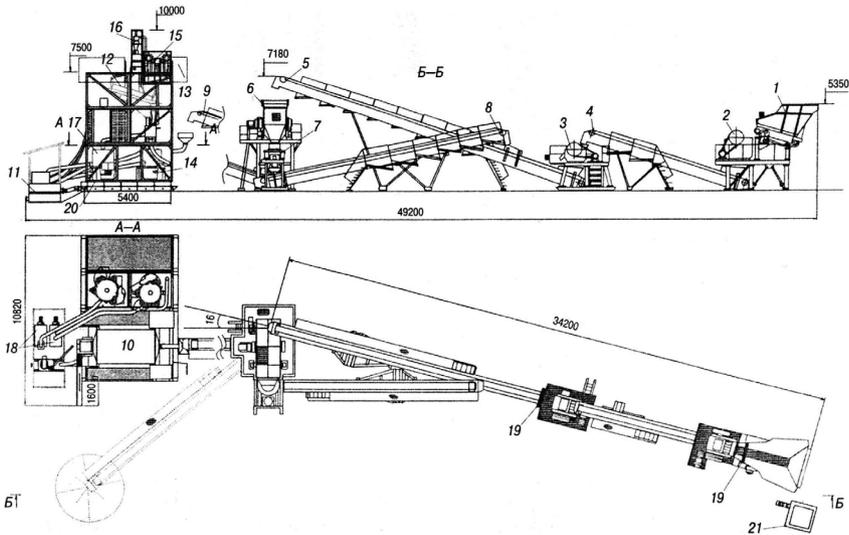


Рис. 4.13. Общий вид модульной фабрики (вид сбоку и сверху) [39]: 1 – бункер-питатель пластинчатый; 2, 3 – щековые дробилки; 4, 5, 8, 9 – контейнеры; 6, 12 – грохоты, 7 – роторная дробилка; 10 – шаровая мельница, 11 – зумпф с вертикальным насосом; 13 – распределитель; 14, 17 – концентраторы «Нельсон»; 18 – зумпф с горизонтальным насосом; 19 – железоотделитель; 20 – поддон; 21 – закрытая кабина управления.

На рис. 4.13 показан общий вид модульной фабрики обогащения золотосодержащих руд [37], представляющий собой каркасные конструкции, устанавливаемые на стационарные платформы или автомобильные трейлеры. Комплектация модулей оборудования зависит от принятой к освоению технологии и

может оперативно заменяться. Производительность модульной фабрики при обогащении песков россыпных месторождений составляет 200 т/ч, а при обогащении коренных руд — ≥ 5 т/ч. Лимитирующим процессом обогащения руд коренных месторождений является цикл дробления и измельчения. Применяют трех- или двухстадийные схемы дробления с сопутствующим грохочением. Обычно обогатительный комплекс включает модули крупного и среднего дробления.

В состав модуля крупного дробления входит бункер-питатель, две щековые дробилки фирм Norberg, Krupp Materials и Handling, грохот фирмы Derrick и ленточные конвейеры. Грохот Derrick снабжен высоконадежным вибратором с частотой 1500-3000 Гц и амплитудой 1,5-1,8 мм. Потребляемая мощность грохота 1,5 кВт [38]. Модуль крупного дробления обеспечивает снижение крупности руды от -350 до -35 мм. Модуль мелкого дробления включает роторную дробилку Barmas 5000, грохот и ленточные конвейеры. Производительность дробилки Barmas (мощность 55 кВт) составляет 12 т/ч по классу -5 мм при полезной нагрузке 67 %. Модуль измельчения — сложный и дорогостоящий комплекс фабрики, включает шаровую мельницу рольгангового типа SRR с размерами 2,1-3,6 фирмы Svedala, устанавливаемой на сборном металлокаркасном фундаменте. Мельница разборная и состоит из двух крупных частей — барабана и станины. Внутренняя поверхность барабана защищается износостойкой резиновой футеровкой фирмы Skega. Авторы [37] считают, что наиболее приемлемыми на заключительном этапе являются именно мельницы рольгангового типа, позволяющие измельчать 90 % руды до класса -0,074 мм с производительностью 10-15 т/ч. В последнее время фирма фирма «MinproInternational» приступила к производству модернизированных шаровых мельниц рольгангового типа с гидроприводом. Мельница с гидроприводом имеет существенные преимущества по сравнению с механическим приводом, обладает меньшими габаритами и массой [38].

Более высокая производительность МЗИФ может быть достигнута путем параллельной установки двух и более модулей

измельчения. Возможность использования различных модулей позволяет учитывать свойства золотоносной руды и создавать золотоизвлекательные фабрики для любых месторождений.

Модуль классификации состоит из вибрационного грохота тонкого грохочения Derrick L48-96MS, полиуретанового гидроциклона с диаметром 250 мм и батарейных гидроциклонов диаметром 127 мм фирмы Mozley.

Модуль сепарации для концентратора «Нельсон» марки KC-CDM30 и KC-MD30 включает три зумпфа и три горизонтальных насоса VASA334-100. Детально устройство модульных фабрик для обогащения золотосодержащих руд, которые поставляет АО «Северная корона» (г. Иркутск), описано в работах [34-37, 39].

За рубежом все большее развитие получают высокоэкономичные фабрики обогащения золотосодержащих руд малой производительности (от 2 до 100 т/год), которые выпускают в Австралии фирма Mineral Deposits, в Швеции – компания Sala International, в Южной Африке – компании Reynard @ Associates, Vaan @ Lurie Ltd, а также Британские компании Separation Products Limited и Richard Engineering Limited и др. Следует отметить, что практически во многих странах, обладающих развитой золотодобывающей промышленностью имеется и материальная база по изготовлению серийных полнокомплектных модульных фабрик различной производительности, позволяющих оперативно обеспечивать оборудованием любые технологии и производственные циклы. Детально рассмотренное в данном разделе аппаратное оборудование ЗДП свидетельствует о его сложности, что обусловлено многостадийностью технологий дробления руд, их измельчения и гравитационного обогащения.

Автором [40] предложен концентратор для извлечения тонкодисперсных частиц золота, в котором ось вращения расположена горизонтально поверхности Земли.

Для тонких частиц (<1 мм) в настоящее время применяются центробежные концентраторы фирм Falcon, Knelson, центробежные концентраторы с плавающей постелью (МНПО «Полиметлл»), Итомак (Иргиредмет), различные конструкции

концентраторов ФГУП «Гонцветмет», МИСиС. Одним из недостатков этих центробежных концентраторов является то, что накопление тяжелой фракции происходит на нарифлениях только одной ротор-чаши. Внутренний объем концентратора является нерабочим. Частично эта проблема решена в сгущающих центрифугах, однако в этих аппаратах отсутствует вторичное обогащение, т.к. на тарелках отсутствуют нарифления. Кроме того, в центрифугах отсутствует подача смывной воды, необходимой для снятия концентрата с нарифлений.

Более эффективный аппарат для сравнительного обогащения тонкоизмельченного рудного материала предложен авторами работы [41]. Аппарат снабжен питающей трубой 1 с распределяющими отверстиями 3 (рис.4.14).

Аппарат работает следующим образом: исходная пульпа по питающей трубе 1 поступает во вращающийся вокруг оси цилиндр, выполненный из стержней в виде беличьего колеса 2. Вращение цилиндра производится электродвигателем 11. Через отверстия в питающей трубе 3 пульпа направляется на улавливающие тарелки 4 с нарифлениями 5. тяжелая фракция улавливается нарифлениями и подвергается вторичному обогащению, а легкая фракция через отверстие в беличьем колесе попадает в разгрузочный желоб для легкой фракции 6. Ложное дно 7 препятствует попаданию пульпы через полый вал 8 в приемник для концентрата 9. После окончания цикла пульпа выбрасывается из аппарата, скорость вращения цилиндра 2 снижается, смывная вода, поступающая через спреера 10, вымывает тяжелую фракцию через отверстия 3 в питающей трубе и через ложное дно 7 поступает в полый вал 8 и затем в приемник для концентрата 9. Затем снова повторяется цикл накопления.

Благодаря установке ряда улавливающих тарелок с нарифлениями производительность аппарата увеличилась на 80-100 % при сохранении качества, извлеченного золота в концентрат.

Весьма эффективный барабанный гравитационный концентратор непрерывного действия для переработки и обогащения тонкодисперсных руд и металлоносных шламов, содержащих золото, серебро и платиноиды предложен авторами [42].

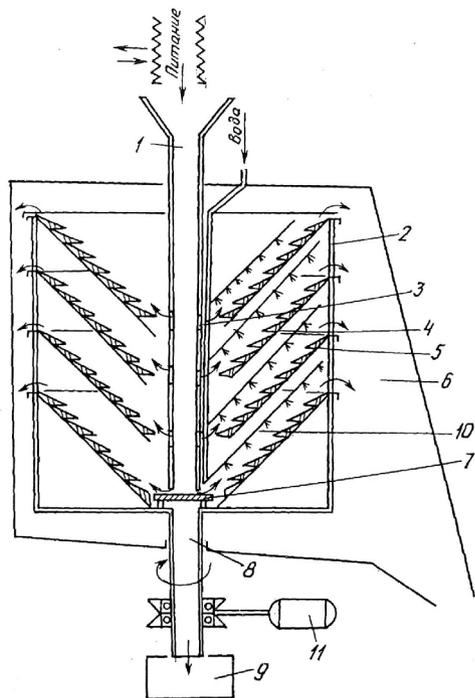


Рис. 4.14. Аппарат для центробежного гравитационного обогащения тонкоизмельченных золоторудных материалов, различающихся по плотности [41]

1 – воронка-питатель с рабочими отверстиями; 2 – цилиндр-ротор, выполненный из стержней в виде беличьего колеса; 3 – тарелки с нарифлениями 4, 5; желоб легкой фракции 6; ложное дно 7; полый вал 8; приемник концентрата 9; спреер подачи воды 10; электродвигатель 11, обеспечивающий вращение внутреннего корпуса 2 гравиконцентратора.

В этом случае в пустотелый барабан, вращающийся вокруг горизонтальной оси, соосно вставлены по крайней мере два жестко соединенные между собой с противоположным направлением конического расширения пустотелые барабаны меньшего диаметра. Каждый из барабанов снабжен установленными (с возможностью углового перемещения) оросителем и желобом (для вывода продуктов обогащения) с футеровкой внутренней улавливающей конической поверхности. При этом угол наклона образующей конических футеровочных рифленых рабочих внутренних поверхностей барабанов находится в диапазоне $3-6^\circ$, а отношение большего диаметра каждого барабана к его длине находится в пределах $D:L = 1:(1,5-3,0)$ (рис. 4.15).

На рис. 4.15 приведено устройство барабанного концентратора, который состоит из барабана 1 с конической внутренней поверхностью, покрытой рифленой футеровкой 2, при этом

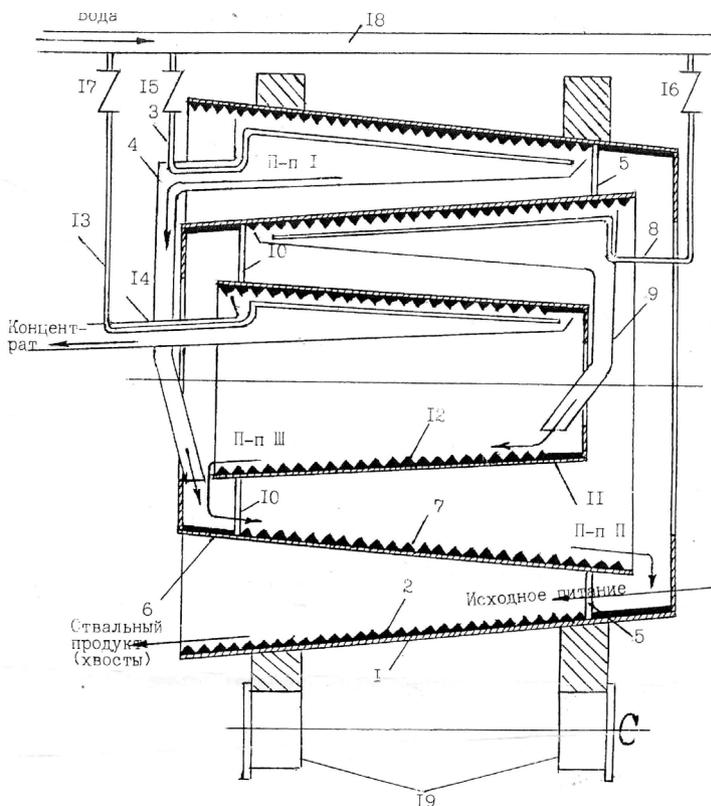


Рис. 4.15. Барабанный гравиконцентратор для центробежного обогащения золото-рудноносных концентратов.

барабан 1 снабжен оросителем 3 и желобом 4 для вывода продуктов обогащения, в барабан 1 на жестких элементах крепления 5 соосно вставлен конический барабан 6 с конической внутренней рабочей поверхностью, покрытой рифленой футеровкой. Этот конический барабан 6 на жестких элементах крепления 10 соосно вставлен конический барабан 11 с конической внутренней рабочей поверхностью, покрытой рифленой футеровкой 12. Барабан 11 снабжен оросителем 13 и желобом 14 для вывода продуктов обогащения. Все оросители 3, 8, 13 с желобами 4, 9, 14 для вывода продуктов обогащения имеют возмож-

ность углового поворота относительно рифленых рабочих поверхностей вокруг геометрической оси устройства для регулировки работы барабанного концентратора. Барабаны устройства 1, 6, 11 установлены соосно друг в друге с противоположным направлением конического расширения. Оросители 3, 8, 13 снабжены вентилями 15, 16, 17 регулировки подачи технологической воды из общей магистрали 18. Все устройство барабанных концентраторов обусловлено возможностью вращения вокруг горизонтальной геометрической оси на ролико-опорах (рольгангах) 19, которые от привода (не показанного на чертеже) передают барабану 1 и всем остальным барабанам 6 и 11 вращательный момент.

Предложенный барабанный концентратор работает следующим образом. Исходное питание вместе с водой поступает во вращающийся барабан 1, который со стороны подачи исходного питания имеет концевой порог для предотвращения перелива перерабатываемого материала. При движении по наклонной конической поверхности, покрытой рифленой футеровкой 2, за счет некоторого увеличивающего поперечного сечения потока и некоторого снижения при этом продольной скорости потока тяжелые минеральные зерна, например, золота, оседают между рифлями и удерживаются футеровкой 2, а при вращении барабана 1 осевшие тяжелые зерна золота поднимаются до уровня оросителя 2 и желоба 4. Последние имеют возможность углового поворота относительно рабочей поверхности футеровки 2 барабана 1 для регулировки и обеспечения качественного смыва уловленных зерен золота или других ценных компонентов. Отвальный (хвостовой) продукт барабана 1 выводится из барабанного концентратора в отвал.

Промпродукт 1, полученный с помощью барабана 1, по желобу 4 самотеком поступает в барабан 6, который со стороны подачи питания (промпродукта 1) имеет кольцевой порог для предотвращения перелива перерабатываемого материала. Барабан 6 закреплен с конической поверхностью, покрытой рифленой футеровкой 7, за счет некоторого все увеличивающегося поперечного сечения потока и снижения при этом про-

дольной скорости потока промежуточный продукт 1 освобождается от механически захваченных зерен легких пустых пород, чему способствует элемент перемешивания потока от вращения барабана 6. Зерна тяжелой фракции (золота или других металлов) распределяются между рифлями, а при вращении барабана 6 поднимаются до уровня оросителя 8 и желоба 9. Последние имеют возможность углового поворота относительно рабочей поверхности рифленой футеровки 7 барабана 6 для регулировки и обеспечения качественного смыва уловленных зерен ценных компонентов. В результате обогащения вместе с отмытыми зернами пустой породы в разгрузку барабана 6 механически могут попадать зерна ценных минералов. Поэтому разгрузка барабана 6 представляет собой продукт по составу близкий к исходному питанию (промпродукт II) и последний самотеком объединяется с исходным питанием барабанного концентратора.

Ороситель 8 барабана 6 смывает в желоб 9 черновой концентрат, который по желобу 9 самотеком поступает в конический барабан 11, жестко смонтированный с помощью крепежных элементов 10 внутри барабана 6. Для предотвращения перелива чернового концентрата приемная часть барабана 11 имеет кольцевой порог.

При движении по наклонной конической внутренней рифленой поверхности 12 барабана 11 черновой концентрат подвергается перечистке. Осевший на рифленой поверхности 12 барабана 11 концентрат вращением барабана 11 поднимается до уровня оросителя 13, смывается в желоб 14 и поступает самотеком на последующую доводку и переработку. Разгрузка барабана 11 (промпродукт III), по составу близкая к промпродукту 1, поступает в виде циркулирующей нагрузки самотеком в барабан 6.

Для успешной и эффективной работы барабанного концентратора и нормального движения продуктов обогащения без заиливания рабочих поверхностей внутренние рифленые рабочие поверхности должны быть коническими при угле наклона образующей к горизонтальной оси устройства 3-6°. При угле наклона менее 3° наблюдается быстрое и интенсивное заиливание улавливающих рифленых поверхностей и резкое снижение про-

пускной способности устройства, после чего барабанный концентратор практически прекращает свою работу как обогатительный аппарат. При угле наклона образующей рифленной конической поверхности к горизонтальной оси более 6° , хотя и увеличивается пропускная способность, но зерна тяжелого золота не успевают высадиться на улавливающую поверхность и смываются потоком в разгрузку. Диапазон угла наклона образующей внутренней рифленной конической поверхности к горизонтальной оси устройства составляет $3-6^\circ$ и является оптимальным, при котором происходит эффективное улавливание зерен тяжелых ценных металлов из перерабатываемых золота и минералов серебра, платины и других платиноидов в виде тонкодисперсного горного сырья.

При работе разработанного барабанного концентратора мелкие и тонкие илы, содержащие частицы пустой породы, сбрасываются в отвальный продукт после прохождения первого барабана. Это предотвращает заиливание рабочих поверхностей остальных барабанов. В повышенный угол наклона рабочей поверхности экспериментально подобранная конфигурация и рисунок нарифлений обеспечивают нормальную работу и первого барабана устройства. Конфигурация, рисунок и высота рифлей футеровки внутренних конических поверхностей для каждого из барабанов подбирается экспериментально.

Предложенный Ястребовым К.Л. с сотрудниками барабанный концентратор при относительно ограниченных габаритах обладает достаточно большой суммарной протяженностью и площадью улавливающей поверхности. С помощью концентратора осуществляют несколько последовательных операций перечистки полученного продукта и доводят исходное питание до требуемого качества концентрата. Барабанный концентратор Ястребова К.Л. позволяет получать тонкодисперсный концентрат золота и серебра при достаточно высокой степени извлечения ценных минералов из перерабатываемого сырья, а также отвальный для данной операции хвостовой продукт.

При увеличении степени извлечения и концентрации ценного компонента техническое решение конструкции барабанного

концентратора позволяет повысить пропускную способность и обеспечить стабильность непрерывной работы. Прототипом данного барабанного концентратораа служил патент РФ № 2038853, кл. В 03 В 5/56, 5/70, 09.07.95 [43].

Многообразие предлагаемых конструкций центробежных гравиконцентраторов типа Кнельсона обусловлено недостаточным математическим обоснованием массопереноса частиц золота в центробежных (гравитационных) полях и практическим отсутствием моделей переноса частиц при различных условиях движения частиц, глобул, гранул, шаров, микро- и наночастиц. Поэтому представляют интерес патенты США, выданные на имя первооткрывателя гравиконцентраторов (Centrifugal separator) Бенджамина Кнельсона (Benjamin Knelson), разработанные в 1986-2000 гг. в Канаде и Соединенных Штатах Америки. Приведем номера патентов, некоторых из них USA на Centrifugal Separator: N 4608040 (Aug. 26, 1986); 4776833 (Oct. 11, 1988); 4983156 (Jan. 8, 1991); 5338284 (Aug. 16, 1994); 5421806 (Jun. 6, 1995); 5728039 (Mar. 17, 1998); 6149572 (Nov. 21, 2000).

На основе анализа множества центробежных гравиконцентраторов можно выбрать, в зависимости от геохимических свойств минералов-наполнителей рудных тел золотоносных месторождений, наиболее оптимальную конструкцию аппарата и определить наиболее приемлемый режим обогащения [44].

Таким образом, из изложенного ясно, что эффективность разделения тонких частиц золота и других металлов и минералов в гравитационных центробежных полях уменьшается также, как и в любых других разделительных системах, что затрудняет обогащение по золоту шламистых, глинистых и других тонко измельченных руд. Поэтому степень извлечения золота из руд с помощью концентратора «Нельсон» остается низкой. Этим объясняется непрерывный поток предлагаемых новых патентов на центробежные гравиконцентраторы, в основе которых лежат конусообразные (патенты RU №№ 878339, 1641425, 2019295, 2049561, 2065775, 2065775, 2062149, 2087200, 2098187, 2094123, 2104790, 2104791, 2114699, 2114700, 2128084, 2129047,

2132737, 2132738), чашеобразные (патенты RU №№ 2727937, 2094124, 2145908, Патент США 4776833, кл. 494-27) или цилиндрические вращающиеся устройства (патенты RU №№ 2004336, 2139141). Практически во всех центробежных гравиконцентраторах используются нарифления на стенках для задержки частиц золота, как и в концентраторах «Нельсон», а в патентах №№ 878339, 2019295 используется также смыв золота с помощью подвода воды из внешнего конуса или реберных решеток. Многообразие предлагаемых конструкций центробежных гравиконцентраторов обусловлено недостаточным физико-математическим обоснованием массопереноса частиц золота в центробежных гравитационных полях и практическим отсутствием моделей переноса частиц при различных условиях движения частиц. Этот недостаток был устранен при установлении

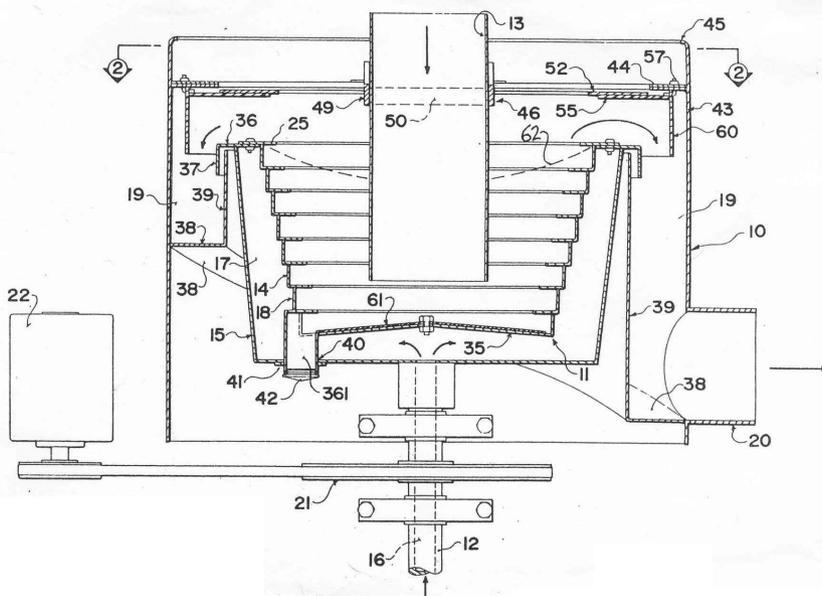


Рис. 4.16. Гравиконцентратор Кнельсона с упрощенными рифлями, получаемыми штамповкой и свариваемыми между собой (патент US 4608040, Aug. 26, 1986), со сборником концентрата золота 36, с крышкой сборника 42.

функциональных зависимостей коэффициентов разделения от условий эксперимента (плотности, пульпы, скорости вращения гравиконцентратора), изложенных в первом разделе главы 4.

Некоторые типы гравиконцентраторов типа «Кнельсон» приведены на рис. 4.16-4.19. Как видно из данных рис. 4.16 торцевая стенка гравиконцентратора расположена перпендикулярно движению гравитационных масс с отверстиями в торцевой стенке для частиц золота. На рис. 4.17 приведены отчетливо выраженные нарифления 8, выполняющие роль рассекателей 126, 128, 130 с отводными отверстиями 123 частиц золота, которые отмываются от ила с помощью потока воды, поступающего по осевой трубе 12 в приемник 16 из внутреннего накопителя концентрата золота, который отводится через полую осевую трубу 12. Шлам отводится через вертикальные края чаши 72 с отводной крышкой 36. «Размазанное» золото отводится по патрубку 201 к крану 202. Особенностью данной конструкции гра-

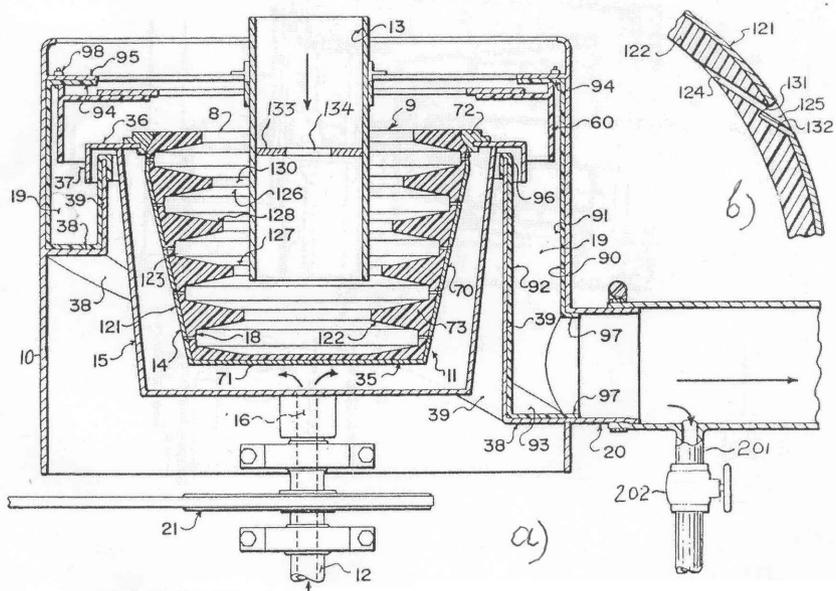


Рис. 4.17. Гравиконцентратор Кнельсона с нарезными рифлями 122, а) и отводными каналами 124 в) (Патент 4776833, Oct. 11, 1988).

виконцентратора Нельсона являются отводящие частицы концентрата золота каналы 124, 125, 131, 132 в торцевой стенке чаши 122 (см. рис. 4.17, а) [45].

Подобны концентратору, приведенному на рис. 4.16, конструкции концентраторов представленные на рис. 4.18 и 4.19. В этом случае для уменьшения вероятности забивки внутренних пространств-накопителей концентраторов золота, предложен насос 48, в котором разрежение или давление создается с помощью штока 47, что позволяет управлять разгрузкой концентрата золота (патент № 4983156).

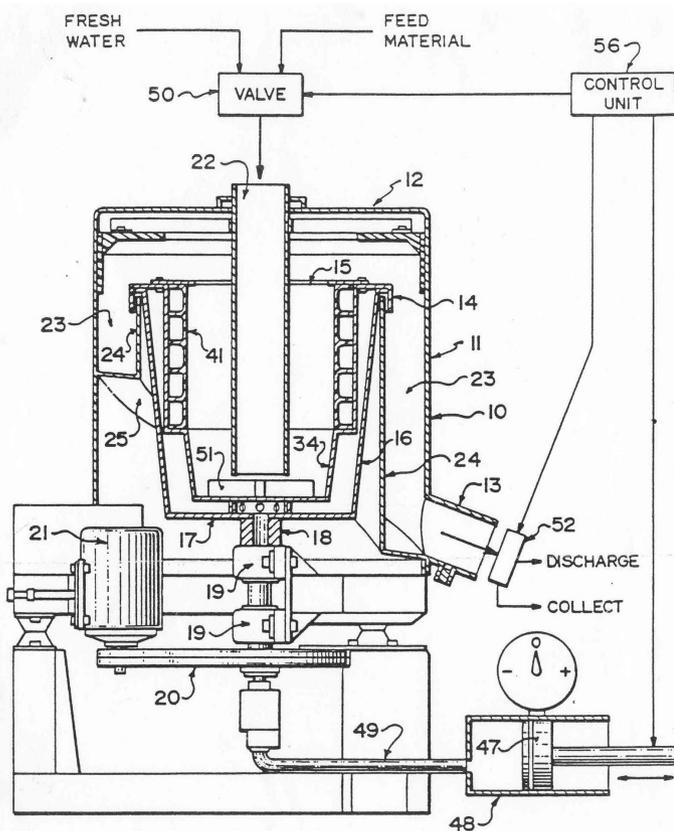


Рис. 4.18. Гравиконцентратор Кнельсона (Пат. США № 4983156, Яп. 8, 1991) с насосом для разгрузки.

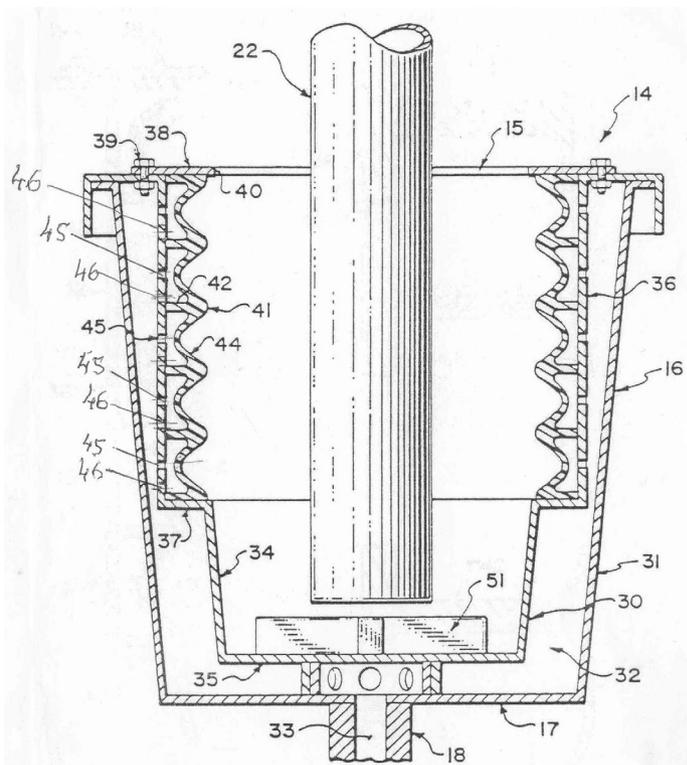


Рис. 4.19. Гравиконцентратор Кнельсона (Пат. США № 4983156, Яп. 8, 1991) упрощенной конструкции.

На рис. 4.19 приведена более совершенная конструкция гравиконцентратора Кнельсона. В этом случае рифли имеют меньшую высоту и отверстия, через которые поступают тяжелые частицы золота, расположенные [151] одно против другого с $d_i = d_j$. В идеальном случае частицы, например, золота, могут следовать одна за другой. В реальной практике вероятность такого идеального процесса будет очень и очень мала.

Поэтому перемычки, соединяющие вершины рифлей должны иметь отверстия «перетекания», диаметр которых равен не менее, чем удвоенным исходным диаметром $d_0 = 2,1 d_i = 2,1 d_j$. В этом случае частицы золота не будут заклинивать друг друга, а

будут свободно переходить в сборник концентрата золота (как других металлов) 32 и далее по трубопроводу 33 поступают в накопитель концентрата золота 52. Детально желаемое устройство рифлей и транспортных отверстий показано на рис. 4.20 а,б,в патента США № 4983156.

Лимитирующими скорость переноса частиц золота не будут входные отверстия 44 и выходные отверстия 45, расположенные

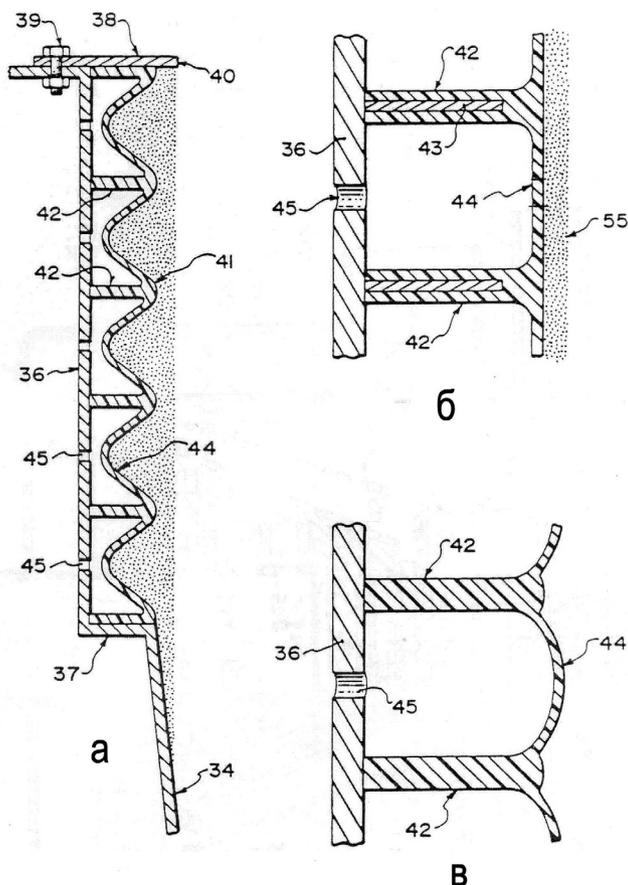


Рис. 4.20, а,б,в. Устройство транспортных отверстий перетекания концентрата золота во внешнюю емкость — накопитель 32 (см. рис. 4.19).

друг против друга. В этом случае вертикальные перегородки 44, 42 и 36 вплоть до отверстия 45 не будут образовывать «мертвые зоны» между внешним кожухом и внутренним пространством, в которых будет скапливаться неподвижный (следовательно, «мертвый») концентрат золота, расположенный в объемах пустот $v = n \cdot (a'bcd')$ = m (где v – объем пустот $n \cdot a'bcd'$, а m – их количество).

Под действием гравитационных сил из отверстия 45 бьет струя концентрата золота, которая на зеркале $n(a \cdot d)$ будет непрерывно обогащаться по золоту, из-за протекания обменных реакций между измельченной породой и частицами золота. Наглядно поведение концентрата золота в процессе обогащения показано на рис. 4.19 и на рис. 4.20.

Рядом недостатков обладают и другие гравиконцентраторы, представленные на рис. 4.16-4.21.

Анализ данных рис. 4.20 показывает, что на чертеже допущены опечатки. Позиция 44 должна изображать отверстие, по которому должны «перетекать» частицы золота концентрата с водой во внутренние «карманы» для концентрата, а из отверстий 45 – переходить в сборник-накопитель концентрата 32 и затем отводиться по трубе 33 в сборник концентрата золота (на рис. 4.19 не показано) для обработки (растворение золота в цианиде, гипохлорите или тиокарбамиде).

Из данных рис. 4.19 видно, что внутренняя фигурная стенка гравиконцентратора не имеет отверстий. Об этом свидетельствуют рис. 4.20 в и рис. 4.20 г. Для нормального функционирования гравиконцентратора Нельсона, конструкция которого приведена на рис. 4.19, необходимо внутреннюю волнистую цилиндрическую стенку снабдить в месте минимума волн отверстием. В этом случае при работе гравиконцентратора частицы золота, серебра или платиноидов будут только наполовину заполнять внутренние карманы, образуемые между волнистой перегородкой и внутренней (средней) стенкой 45 с фланцем 37 и днищем 35.

В этом случае, как видно из рис. 4.21,а, концентрат золота заполняет только наполовину пространство между волнистой стенкой 44 и цилиндрической стенкой 36. Только при поступле-

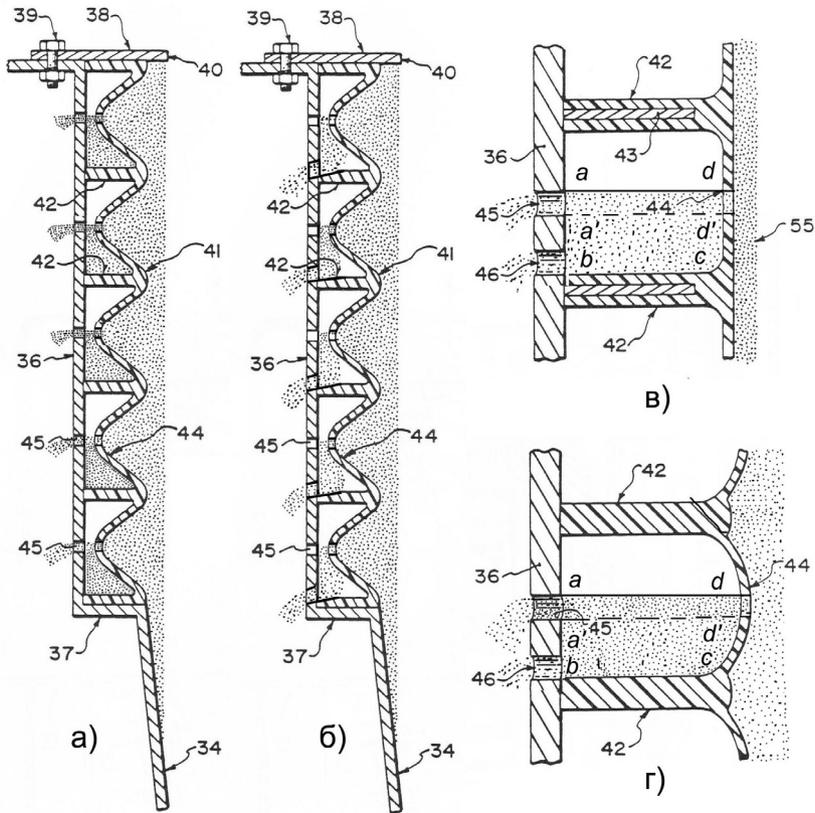


Рис. 4.21.а, б, в, г. Реконструкция разгрузочных отверстий в промежуточных емкостях для устранения «мертвых зон» (U.S. Patent 4 983 156 Jan.8, 1991 Sheet 3 of 3).

нии концентрата золота в количестве, превышающем уровень, определяемый уровнем отверстия 45, наблюдается истечение частиц золота под действием гравитационных сил. Наглядно это видно из данных рис. 4.21,а и 4.21,в.

Поэтому для нормального функционирования гравиконцентратора, приведенного на рис. 4.19, необходимо на внешней цилиндрической перегородке на высоте внутренних полок сделать еще по одному отверстию над перпендикулярной полкой в стенке (см. рис. 4.21,в) для устранения «мертвых зон».

В пространстве а, в, с, d (рис. 4.21,в) не будет задерживаться золотосодержащий концентрат, т.к. он будет непрерывно обновляться и эффективность работы гравиконцентратора Нельсона возрастет. Особенно важно, что при этом возрастет и извлечение золота в концентрат до 85-90 % против 40-50 %, наблюдаемого на известных гравиконцентраторах Нельсона. При этом будут устранены «мертвые зоны», обозначенные для наглядности буквами а, а', b, с, d'd, т.к. через отверстия 46 будет активно истекать концентрат из приведенной на рис. 4.21 в емкости а, b, с, d. Стимулировать истечение концентратов через отверстия 46 будут струи промывной воды.

Значительными недостатками обладает и гравиконцентратор Нельсона, приведенный на рис. 4.22. В этом концентраторе

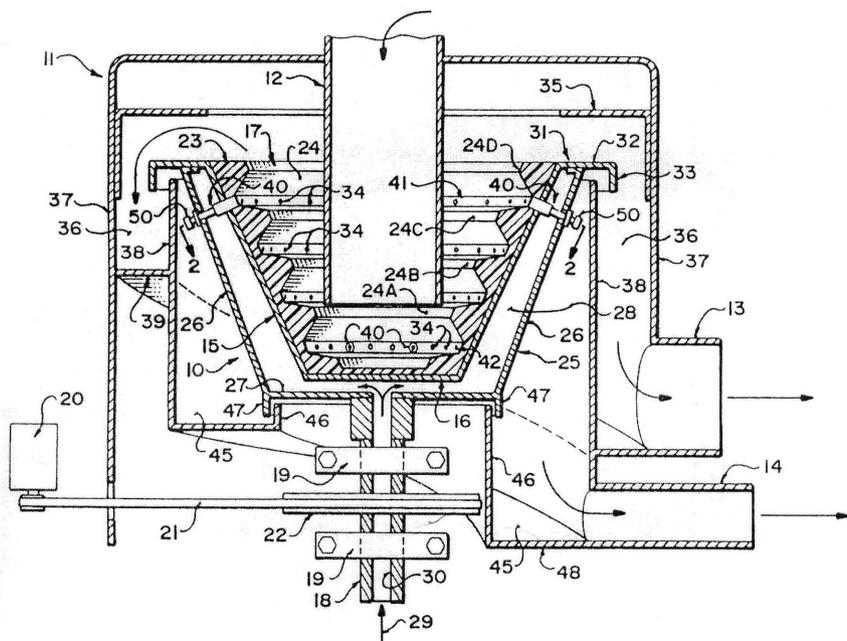


Рис. 4.22. Гравиконцентратор Нельсона с отводными штуцерами 50-87, устройство которых приведено на рис. 4.21 (Патент США 5 338 284, Aug. 16, 1994).

четыре кольцевые рифлы снабжены 52-мя отводными штуцерами (верхняя рифля) и 24-мя отводными штуцерами (нижняя кольцевая рифля).

Устройство отводного штуцера показано на рис. 4.23. Как видно, отводные штуцера представляют собой сложное устройство. Патрубок с двухсторонней резьбой и накидными гайками, устанавливаемый между внутренней и срединной стенкой гравиконцентратора, имеет подобие сопла Лавала и состоит из втулок с резьбой и с открытыми концами, которые входят в сборочную емкость для концентрата золота. При этом возникает движение пульпы, скорость которого зависит от скорости вращения чаши с рифлями. В рифлях концентрируются частицы с большим удельным весом, в нашем случае, золота.

Для исследования потоков пульпы в чаше центробежного гравиконцентратора автор [46] потоки пульпы разделяет на три зоны, которые приведены на рис. 4.24. В зоне 1, находящейся у

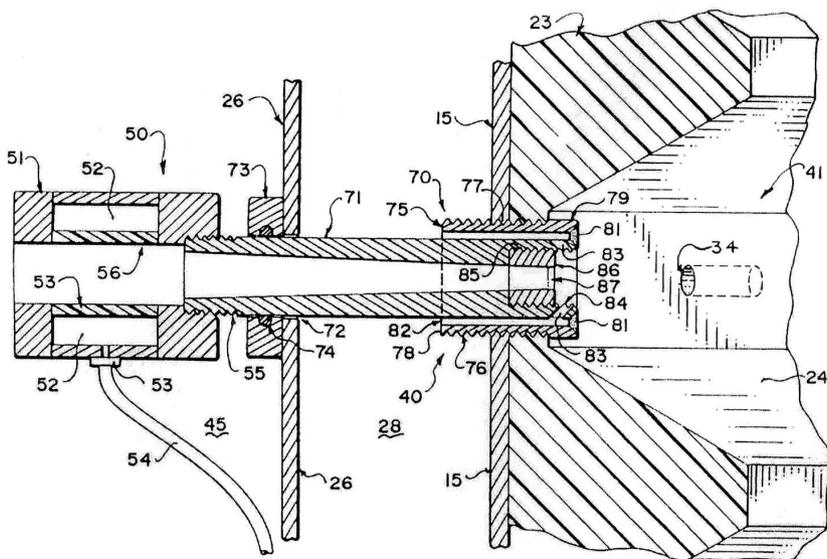


Рис. 4.23. Устройство отводного штуцера гравиконцентратора Нельсона, предназначенного для получения золота (Патент США 5 338 284, Aug 16, 1994).

рабочей поверхности чаши, поток за отрезок времени присутствия в сфере действия центробежных сил твердые частицы пульпы распределяются по принципу равнопадаемости и имеют наибольший радиус, достигая поверхности вращающейся чаши до момента вывода пульпы через кромку верхнего среза чаши.

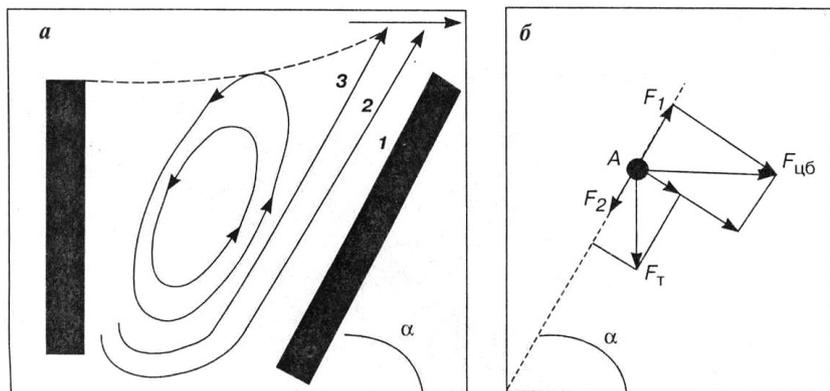


Рис. 4.24. Схема действия сил (а) и распределение потоков (б) в чаше центробежного сепаратора.

В зоне 2 рис. 4.24 скорость вращения потока меньше, но достаточна для его подъема и удаления в слив, а также твердых частиц с плотностью $d_2 < d_1$, частично смешивающихся с продуктом d_1 , в нашем случае с золотом, и удаляемых в виде пульпы через верхний срез чаши. Поэтому поток пульпы в зоне 2 является основной причиной потерь при обогащении золото-содержащих концентратов.

По данным [46] в зоне 3 скорость вращения еще ниже, и поток пульпы возвращается в чашу, так как гравитационная составляющая сил превышает центробежную. В зоне 3 циркулирует небольшое количество пульпы, принципиально не влияющей на потоки пульпы в чаше и на показатели обогащения [46].

Определяющими эффективностью процесса разделения частиц является соотношение потоков зон 1 и 2.

На элементарный объем пульпы (точка А) действуют центробежная сила $F_{цб}$ и сила тяжести F_T (рис. 4.24,б). Векторы сил раз-

лагаются на составляющие в соответствии с углом конусности чаши $\alpha = 50-60^\circ$.

Противоположно направленные силы F_1 и F_2 определяют движение точки А вверх или вниз по образующей конуса. Равновесие наступает при равенстве этих сил по [46]:

$$F_1 = F_{\text{цб}} \cdot \cos\alpha; \quad F_2 = F_T \cdot \sin\alpha; \quad (mV^2/R)\cos\alpha = mg \cdot \sin\alpha, \quad (4.13)$$

или $V^2 = gR \cdot \tan\alpha$, где V – граничная скорость движения пульпы в точке А; R – радиус кривизны, образующий центробежную силу; g – ускорение силы тяжести; α – угол движения слоев потока к горизонтали, соответствующий углу конусности чаши.

Подставляя в уравнение (4.13) скорость вращения пульпы n (мин^{-1}) получаем:

$$n = 299\sqrt{\text{tg}\alpha/R} \quad (4.14)$$

Так как $R = x$, то уравнение приобретает вид $y = kx^2$, т.е. граница раздела зон представляет собой поверхность вращения параболы. Однако это выражение корректно при постоянстве скорости вращения каждой точки поверхности раздела зон. Но скорость вращения различна, поскольку R и кривизна вращения непостоянны.

Изменение линейной скорости по вертикали и горизонтали можно оценить из принципа образования новых равновесных поверхностей вращения путем следующих операций с выражением (4.13) в системе координат (см. рис. 4.24):

$$V^2R = g \cdot \text{tg}\alpha; \quad V^2/x = g \cdot dy/dx. \quad (4.15)$$

После интегрирования в пределах $R_1 - R_2$ и $h_1 - h_2$ (размеры чаши) следует [46]:

$$R^2 = g(h_1 - h_2)/\ln(R_1/R_2). \quad (4.16)$$

Таким образом, вдоль слоев потока по вертикали скорость

движения возрастает по квадратичному закону. При этом слои потока направлены по спирали вверх и горизонтальная скорость приблизительно на порядок выше вертикальной, т.е. элементарный объем пульпы движется в плане по спирали, близкой к логарифмической. Пульпа вращается, но движение ее к стенке чаши по оси x ограничено и не играет существенной роли на фоне кинетических перемещений по кругу относительно оси y .

Учитывая гидродинамику жидкой фазы авторы [46] сделали вывод о весьма сложном механизме этого движения. В первом приближении можно считать, что скорость потока в чаше сепаратора увеличивается по квадратичному степенному закону по обеим осям координат. Толщина двух зон (1 и 2) потока на верхнем срезе конуса определяется объемом поступающей пульпы. Так как тяжелые частицы золота способны извлекаться лишь из зоны 1, то превышение в объеме исходной пульпы некоторого оптимального значения приводит к потерям полезного компонента — золота. Толщина зоны 1 может быть определена путем изучения траектории движения твердых частиц в движущемся потоке пульпы в чаше концентратора.

Вывод уравнений движения твердой частицы пульпы в центробежном поле автором [46] основан на равновесии сил сопротивления среды и центробежной силы. По известным положениям принято, что при малых числах Рейнольдса сила сопротивления среды пропорциональна скорости движения частицы, а при $Re > 500$ пропорциональна квадрату скорости, т.е.:

$$\psi V_T = m V_n^2 / R, \quad (4.17)$$

$$\psi_{ст} V_m^2 = m V_n^2 / R, \quad (4.18)$$

где V_n — линейная скорость пульпы; V_T — скорость движения частицы относительно среды; m — масса частицы; R — радиальное перемещение частицы; ψ , $\psi_{ст}$ — коэффициент гидродинамического сопротивления среды (свободного и стесненного в движении); V_T , R — величины переменные.

В работе [27] приведена универсальная формула для определения числа Рейнольдса в широком диапазоне величин для свободно падающих в жидкости шарообразных частиц:

$$\text{Re} = \frac{\text{Ar}}{18+0.61\sqrt{\text{Ar}}}, \quad (4.19)$$

где Re – число Рейнольдса; Ar – критерий Архимеда, который рассчитывают по уравнению:

$$\text{Ar} = D^3(\rho_1 - \rho)g/\rho k_2), \quad (4.20)$$

где D – диаметр шаровой частицы; ρ_1 – плотность частицы; ρ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести; k – кинематический коэффициент вязкости.

Используя полярные координаты, после интегрирования и упрощений получаем общее уравнение траектории движения частиц относительно пульпы:

$$\rho = ae^{kt}, \quad (4.21)$$

где ρ – вращающийся во времени полярный радиус.

Таким образом, движение частиц происходит по логарифмической спирали. Данное заключение получено при условии, что на частицу, начиная с $t = 0$, действует центробежная сила при постоянной частоте вращения пульпы.

Проводя аналогичные действия с уравнением (4.18) для $\text{Re} > 500$, получаем конечное выражение

$$\rho^{1/2} - \rho_0^{1/2} = 0.052n\sqrt{\frac{m}{\Psi_{\text{cm}}}} t \quad (4.22)$$

В данном случае общее уравнение траектории движения имеет вид $\rho = kt^2$, т.е. частица движется по параболической спирали. Полученные уравнения движения твердой частицы рассматривают систему как застывшую, т.е. частица движется под действием центробежной силы относительно пульпы.

Для расчета крупности частиц, достигающих поверхности чаши, удобнее использовать прямоугольные координаты. Заменяя V и R на переменные с учетом частоты вращения чаши концентратора, после преобразования и интегрирования получаем

$$\ln(x/x_0) = 0,011 mn^2t/\psi, \quad (4.23)$$

Подставляя в (4.23) значения коэффициента сопротивления по Стоксу (с учетом поправки на форму частицы) и массы частицы, получаем

$$r = 22.36/\sqrt[n]{\ln \frac{x}{x_0} \eta / [(\rho - \Delta)]} \quad (4.24)$$

где η – вязкость среды; r – граничная крупность частицы; ρ и Δ – соответственно плотность частицы и среды.

Таким образом, на основании уравнение (4.23) и (4.24) можно рассчитать как траекторию движения частицы в плоском центробежном поле, так и граничную крупность частиц, которая достигает поверхности чаши. Но эти уравнения выведены при условии, что при $t = 0$ пульпа уже раскручена и развивает центробежное поле, соответствующее номинальной частоте вращения, поэтому в действительности граничный размер частицы должен быть больше.

Однако имеется возможность повысить корректность формул при малых числах Рейнольдса путем учета переменной скорости движения пульпы в прямоугольных осях координат (уравнение 4.14). В результате преобразования и упрощения получаем:

$$x - x_0 = 1,01 mg \cdot tg\alpha \cdot t/13; \quad (4.25)$$

$$r^2 = (x - x_0)\eta/[0,18g(\rho - \Delta)tg\alpha]. \quad (4.26)$$

В этих выражениях учтен факт постепенного раскручивания пульпы и изменение центробежного поля, действующего на твердые частицы. В условиях, когда $Re > 500$, аналогичные пре-

образования привели к громоздким зависимостям, которые реализовать в расчеты практически невозможно.

Проведена проверка соответствия результатов, получаемых по формулам (4.24) и (4.26), технической характеристике концентратора с чашей диаметром 500 мм (ЦК-500):

$n = 250\text{с}^{-1}$; $t = 3\text{ с}$; $\eta = 10\text{ мкН} \cdot \text{с}/\text{м}^3$; $x = 25\text{ см}$; $x_0 = 4,5\text{ см}$; $\alpha = 65^\circ$.

Концентратор ЦК-500 создает максимальное ускорение на срезе чаши 17,5 g. Расчетные значения граничной крупности частиц (мкм) приведены ниже.

Минерал	По формуле (4.24)	По формуле (4.26)
Золото	16,5	36,1
Магнетит	30,4	64,8
Кварц	52,4	114,0

Таким образом, постепенное увеличение (по мере раскручивания пульпы) центробежного поля вдвое повышает граничный размер частиц, достигающих поверхности чаши. В условиях стесненного движения частиц и турбулентного режима работы аппарата фактическая граничная крупность частиц будет больше.

Если принять $x_0 = 0$, т.е. действие центробежных сил начинается от оси чаши, то, подставляя в уравнение (4.26) значение t как отношение объема пульпы, находящейся в чаше, к производительности Q , получаем:

$$R_2 = Q\eta/[0,18g(\rho - \Delta)K], \quad (4.27)$$

где K – конструктивные размеры концентратора.

Производительность концентратора ЦК-500 при различной крупности частиц золота равна:

d , мкм	20	40	60	80
Q , м ³ /ч	1,13	4,25	10,17	18,08

Уточнение параболического слоя вращающейся пульпы в чаше позволяет аппарату извлекать более мелкие частицы. Кроме того, фактически часть зерен сразу достигает поверхно-

сти чаши за счет напора пульпы в загрузке. Поэтому концентрат должен содержать тяжелые частицы широкого диапазона крупности. Вместе с тем достижение тяжелыми частицами поверхности чаши еще не означает их закрепленности в рифлях и переход в концентрат.

В отличие от центробежного концентратора тяжелые частицы золота, сблизившиеся за счет центробежных сил к поверхности гидроциклона, полностью переходят в пески. Известные формулы для расчета гидроциклонов разработаны в 50-60-х гг. на том же принципе, что и автором [46], но скорректированы эмпирическими коэффициентами. Для гидроциклонов, близких по производительности к гравиконцентратору ЦК-500, граничная крупность извлекаемых частиц значительно меньше:

Диаметр циклона, см	Производительность, м ³ /ч	Диаметр граничного зерна золота, мкм
75	5,0	6,0
125	13,8	13,0
150	19,9	17,1

Процесс закрепления твердых частиц в рифлях сепаратора не поддается описанию ввиду большого числа влияющих факторов. Однако практика работы показывает, что пульпа, поступающая в чашу, начинает раскручиваться, но не достигает скорости вращения чаши. При этом скольжение слоев пульпы по мере подъема снижается. Величина скольжения определяет горизонтальное движение сгущенного продукта по рифлям. В верхней части аппарата в условиях более мощного центробежного поля и минимального скольжения движение осадка замедляется и происходит забивка рифлей. Это можно наблюдать на промышленных аппаратах: степень уплотнения и объем осадка снизу вверх по рифлям увеличивается. Первые же порции подаваемой пульпы забивают верхнюю часть нарифленного конуса, и дальнейшее закрепление тяжелых частиц становится невозможным, а в нижней части центробежные силы недостаточны для эффективного улавливания тяжелой фракции. Это подтверждено автором

[46] при обогащении отвалов (содержание золота 1 г) одной из фабрик на концентраторе ЦК-200:

Номер рифля (начиная снизу)	Содержание золота, г/т
1	–
2	–
3	1,5
4	3,2
5	4,1
6	2,5
7	1,6
8	1,2
9	1,1

Увеличение скорости вращения чаши практически не улучшает технологические показатели, так как сопровождается излишним уплотнением и увеличением объема осадка. Таким образом, закрепление тяжелых частиц происходит только в узких параметрах работы концентратора на части поверхности конуса.

Разработаны различные конструкционные решения с целью снижения плотности осажденных в рифлях песков. Осевые форсунки, выбрасывающие струи воды в зону рифлей, и эксцентрические колебания чаши оказались низкоэффективными в связи

с ростом турбулентности потока и нарушением процесса расслоения частиц. В этих условиях выделение тонкого золота практически исключено.

Промывка рифлей водой с их внутренней поверхности (концентратор Нельсона) является наиболее эффективным решением. Однако даже если исключить огромную стоимость аппарата и сложность его эксплуатации, он имеет ряд существенных недостатков:

- ввиду непостоянства сопротивления осадка по высоте чаши эффективная промывка происходит только в зоне меньшего центробежного поля;
- точечная подача воды локально разрыхляет осадок, имеют место струйные его пробои и нарушение процесса сегрегации в стесненных условиях;
- скорость вращения чаши ограничена ростом сопротивления осадка и необходимостью увеличения давления воды.

В целом это доказывает, что закрепление тяжелых частиц в рифлях центробежного концентратора малоэффективно, а осаждение золотин крупностью -500 мкм скорее можно отнести

к механическому выносу, чем к закономерному улавливанию [46].

Поэтому данные аппараты имеют очень ограниченную область применения, и в каждом отдельном случае требуется детальный экспериментальный подбор режима их работы, включая число оборотов чаши и форму рифлей. В настоящее время они нашли применение в основном в тех случаях, когда извлечение тяжелой фракции может быть невысоким (переработка отвалов и бедного техногенного сырья), или при обогащении россыпей для извлечения крупных частиц золота (замена шлюзов) [46].

С точки зрения формирования в поле центробежных сил потоков пульпы, наиболее соответствующих задаче расслоения частиц по плотности, гидроциклоны имеют очевидные преимущества перед центробежными концентраторами. Во-первых, поток пульпы, входящий в аппарат в виде плоской ленты, уже имеет линейную скорость до 8 м/с. Во-вторых, нарастание скорости потока в концентраторе по мере движения вверх в сочетании с увеличивающимся радиусом не приводит к такому росту центробежных сил, как в циклоне в зоне конуса. В-третьих, циклоны способны работать непрерывно, и их эксплуатация не связана с большими затратами. К недостаткам гидроциклона следует отнести зависимость эффективности разделения от колебаний параметров исходного потока, что в принципе является по [46] решаемой проблемой.

При работе гидроциклона под действием центробежных сил мелкие высокоплотные частицы и крупные менее плотные приблизятся к поверхности конуса и по мере уменьшения радиуса будут выталкиваться к центру вращения остальные частицы, подвергая поток вторичному обогащению. Таким образом, в песковой фракции циклона сосредотачиваются частицы полезного компонента и крупные фракции минералов породы. Извлечение металла в данном случае будет определяться выходом песков, т.е. он должен быть таким, чтобы в пески ушли все конкурирующие (равнопадающие) крупные частицы породы. Так, например, если в пульпе имеются частицы золота круп-

ностью 100 мкм, то выход песков должен быть равен доле равнопадающего класса кварца (кварца (400-600 мкм). В этом случае золотины будут полностью извлекаться в пески.

Полнота разделения частиц по плотности и размеру обеспечивается последовательным соединением циклонов, работающих от одного насоса. Это позволяет достигнуть высокой селективности за счет стабилизации характеристик входного потока циркулирующей нагрузкой (рис. 4.25).



Рис. 4.25. Технологическая схема опытно-промышленной установки производительностью до 12 м³/ч.

Данная схема была исследована на пульпе так называемого «шламового продукта» песчано-гравийного карьера, который содержал 10-12 % твердых частиц ценного золота (см. таблицу 4.3).

Как видно, процесс первичного обогащения золота в гидроциклонах весьма эффективен. Выбор операции для доводки песков (грохочение или флотация) определяется экологической возможностью сброса флотационных хвостов.

При испытании концентратора ЦК-500 на том же продукте содержание золота в песках в зависимости от продолжительности цикла изменялось от 0,4 до 1,0 г/т, извлечение от 2 до 21 %.

Выделение золота из песков концентратора может быть осуществлено только флотацией с извлечением в концентрат до 85 % (от операции). Содержание золота в ценных продуктах при флотации песков обоих аппаратов достигало 60 г/т.

Разработанный принцип последовательного соединения гидроциклонов, работающих от одного насоса, для гравита-

Таблица 4.3. Технологические показатели процесса обогащения

Продукты	Выход, %	Содержание золота, г/т	Извлечение, %
Цикл гидроциклонирования:			
пески	4,19	2,1	90,18
слив	95,81	0,01	9,82
исходный продукт	100,0	0,1	100,00
Грохочение:			
+0,5	2,88	0,4	11,58
-0,5	1,31	6,0	78,60
или			
+0,21 мм	3,69	0,5	17,68
-0,21 мм	0,5	14,5	72,50
Флотация:			
пенный продукт	0,17	51,3	87,08
камерный продукт	4,02	0,1	3,10

Примечания. При содержании золота в продуктах менее 0,2 г/т их подвергали флотации с последующим анализом концентрата; промпродукт гидроциклонов содержал 0,8 г/т золота.



Рис. 4.26. Схема соединения гидроциклонов с пересисткой песков (а), слива (б), с пересисткой и песков, и слива (в).

ционного обогащения бедного техногенного сырья достаточно универсален, так как позволяет применить различные варианты соединения аппаратов (рис. 4.26).

Данные схемы обеспечивают стабилизацию исходного потока и нечувствительны к изменению содержания твердого в пульпе, так как при его понижении первый циклон работает как обезвоживающий аппарат [46].

Расчет схем весьма сложен и требует подбора режима обогащения в каждом отдельном случае.

Таким образом, эффективность работы гидроциклонов в операциях предконцентрации золота при переработке забалансового и некондиционного техногенного сырья много выше, чем центробежных гравиконцентраторов, не говоря уже об эксплуатационных характеристиках аппаратов.

4.3. Новый тип гравиконцентратора с искусственно уменьшаемой плотностью среды для разделяемых компонентов (увеличение удельного веса разделяемых частиц, например, золота)

Новая оригинальная конструкция центробежного гравиконцентратора, обладающая рядом преимуществ по отношению к гравиконцентратору Khnelson, а также к другим известным конструкциям гравиконцентраторов, разработана К.Л. Козиным

В технологической инструкции по эксплуатации нового типа гравиконцентратора К.Л. Козин писал: «Следует выделить следующие шесть основных отличий разработанной новой конструкции центробежного гравиконцентратора:

1. Для увеличения разделительной способности центробежного гравиконцентратора, которая зависит от числа оборотов, вращающемуся телу придают форму цилиндра с рифлями, глубина которых возрастает по длине снизу вверх.
2. Для более эффективной реализации осадочных процессов в гравитационных полях при сложных гидродинамических условиях движения частиц в гравиконцентраторе профилировка рифлей выполняется конусообразно, с углом конусности 1-30 ° таким образом, что вершина конуса направлена вертикально.
3. Для более эффективного извлечения тонкого золота цилиндр гравиконцентратора снабжен лопастями, повышающими

эффективность разгона подающейся пульпы до рабочих угловых скоростей ротора гравиконцентратора, что значительно улучшает условия разделения частиц пульпы с большим удельным весом (золота) от частиц с меньшим удельным весом (минералов).

4. Для повышения эффективности извлечения мелких частиц золота или любых других тяжелых частиц пульпы (минералов и их компонентов) в объеме, ограниченном рифелями, создается псевдооживленный слой с помощью струй пузырьков воздуха. Такой прием приводит к уменьшению плотности пульпы в пристеночном объеме рифелей и, как следствие, к увеличению степени разделения.
5. Для увеличения эффекта разделения и извлечения золота воздух для псевдооживления пульп подается в пристеночный объем рифелей в пульсирующем режиме с числом импульсов 50-2000 мин⁻¹.
6. Для увеличения эффекта разделения и извлечения золота в зависимости от природы пульпы и концентрации золота в гравиконцентраторе предусмотрена регулировка амплитуды пульсаций воздуха для псевдооживления пульп.

Приведенные конструкционные особенности были реализованы К.Л. Козиным в новой оригинальной конструкции центробежного гравиконцентратора, создание которого стало возможным только на основе глубокого понимания поведения частиц россыпного мелкого и тонкого золота в условиях гравитационных (центробежных) полей. Этому также способствовало проведенное математическое моделирование общих физических процессов, протекающих в конструкциях гравиконцентраторов различных схем при гравитационном извлечении золота, эффективность которого зависит от природы минералов руды, степени измельчения.

Конструкция предлагаемого гравиконцентратора с искусственно изменяемой плотностью выделяемого компонента приведена на рис. 4.27. Как видно, центробежный гравиконцентратор снабжен упорной гайкой пустотелого штока клапана 1, выполняющего функции герметизатора, пружины 2. Герметич-

ность обеспечивает также гайка вала 3 с шайбой сальника 4, обеспечивающей с помощью пружины шайбы 5 герметичность системы. Герметичность обеспечивается также с помощью подшипника 6, сальника 7, нижнего стакана ступицы 8 сальника 9 и верхнего стакана 10. Для достижения высоких скоростей вращения используют закрытый подшипник 11, сальник 12. Рабочая часть центробежного гравиконцентратора приводится в движение с помощью приводного вала 13, присоединяемого к головке концентратора с помощью фланца цилиндра 14 и наружного цилиндра 15. Для уплотнения сливной головки 16 используют прокладки 17 (первая) и 19 (вторая), вставку цилиндра 18. Для получения высоких скоростей используют усилитель разгонной лопатки 20, 21 с рабочим цилиндром 22 сложной конфигурации. Позициями 23 и 24 на рис. 4.27 обозначены соответственно клапан для воздуха и шток клапана для воздуха. Позицией 25 обозначена прокладка рабочего цилиндра и 26 – прокладка фланца цилиндра. Позициями 27 и 28 обозначены соответственно вставка верхнего стакана ступицы и шкив. Позиция 29 отвечает вставке приводного вала, 30 – прокладке ступицы, 31 – шайбе штуцера, а 32 – штуцер. И, наконец, позиции 33, 34 и 35 отвечают соответственно сальнику 24-171210-07, кольцу ВЭ-58 (ГОСТ 9301-59) и гайке штока клапана.

Следует отметить, что разработанный и приведенный на рис. 4.27 центробежный гравитационный концентратор для извлечения золота из руд, в зависимости от природы руд (россыпное золото, крупное и тонкое рудное золото, сульфидные руды с ассоциированным золотом и серебром, и др.) и условий их обработки может быть применен для получения 5-50 %-ных концентратов золота с 80-90 %-ным извлечением золота и 95 % извлечением серебра. Конструкция предлагаемого концентратора основана на результатах исследования влияния на величину коэффициентов обогащения золота и серебра из руд, путем изменения кажущейся плотности минералов, сопутствующих золоту и серебру, тонкости измельчения минералов, размеров частиц золота, серебра, а также соотношения компонентов разной природы в водной пульпе и других параметров по сравне-

нию со скоростью разделения этих систем в отстойниках, фильтрах или других устройствах. В связи с этим целесообразно сделать оценку в общем виде отношения центробежной силы к силе тяжести. На свободную частицу, находящуюся в жидкой среде в поле центробежных (гравитационных) сил в координатной системе XYZ „действуют следующие силы: в плоскости XOY центробежная сила $F_{цб}$, сила вязкого трения $F_{тр}$, сила сопротивления давления F_d , выталкивающая архимедова сила $F_{ар}$, равная в соответствии с законом Архимеда весу среды в объеме частицы; в вертикальной плоскости XOZ, сила собственно веса (в поле земного притяжения) $m \cdot g$, выталкивающая архимедова сила $F_{ар}^*$. Так как очевидно, что силы собственного веса в поле земного притяжения и выталкивающая архимедова сила $F_{ар}^*$ малы по сравнению с силами, развивающимися при работе гравиконцентратора и воздействующими на частицу, в ходе теоретического рассмотрения процессов разделения их можно не учитывать. Сделаем точную оценку отношения центробежной силы к силе тяжести. Для этого сравним ускорения, действующие на частицу в центробежном и гравитационном полях. В общем случае на частицу, движущуюся по круговой траектории действует центробежная сила, находящаяся во взаимосвязи с величинами

$$\omega = \frac{v \cdot m}{r}, \quad (4.28)$$

где v — мгновенная (линейная) скорость частицы; ω — угловая скорость частицы; r — радиус вращения; m — масса частицы.

Анализируя это выражение, можно установить, что увеличение скорости вращения ротора значительно больше влияет на возрастание центробежной силы, чем увеличение диаметра ротора центрифуги.

Выразим зависимость между мгновенной и угловой скоростями вращающейся частицы:

$$v = \frac{\omega \cdot r}{m} = \frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot r}{60}, \quad (4.29)$$

где n — число оборотов в минуту. При движении свободной частицы по криволинейной траектории под воздействием центробежных сил возникает нормальное (центробежное) ускорение, поскольку вектор нормального ускорения перпендикулярен вектору мгновенной скорости (см. рис. 4.27) и направлен в отличие от вектора нормального центростремительного ускорения в противоположную сторону (от центра вращения). В аналитическом виде:

$$\alpha_n = \frac{v^2}{r} = \omega^2 \cdot r, \quad (4.30)$$

где α_n — нормальное ускорение.

Введем понятие коэффициентов разделения как отношение нормального ускорения, которое испытывает частица, движущаяся по криволинейной траектории, к ускорению силы тяжести:

$$K_p = \frac{\alpha_i}{g} = \frac{v^2}{g \cdot r} = \frac{\omega^2 \cdot r}{g}, \quad (4.31)$$

Выразим K_p следующим образом:

$$K_p = \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot r}{60} \right) \cdot \frac{1}{g \cdot r} = \frac{\pi^2 \cdot n^2 \cdot r}{900 \cdot g} \approx \frac{n^2 \cdot r}{900}. \quad (4.32)$$

Коэффициент или фактор разделения является важной характеристикой центробежных гравиконцентраторов, так как, при прочих равных условиях, величине K_p , поскольку коэффициент разделения зависит от частоты вращения и радиуса ротора гравиконцентратора, легко можно построить график зависимости в соответствии с точной формой уравнения (4.32). Как видно, с увеличением числа оборотов ротора значения коэффициента разделения возрастают по квадратичному закону от числа оборотов ротора, и линейно — от увеличения радиуса ротора.

Проведение процесса разделения в гравитационных (центробежных) полях связано с движением твердых частиц в жидко-

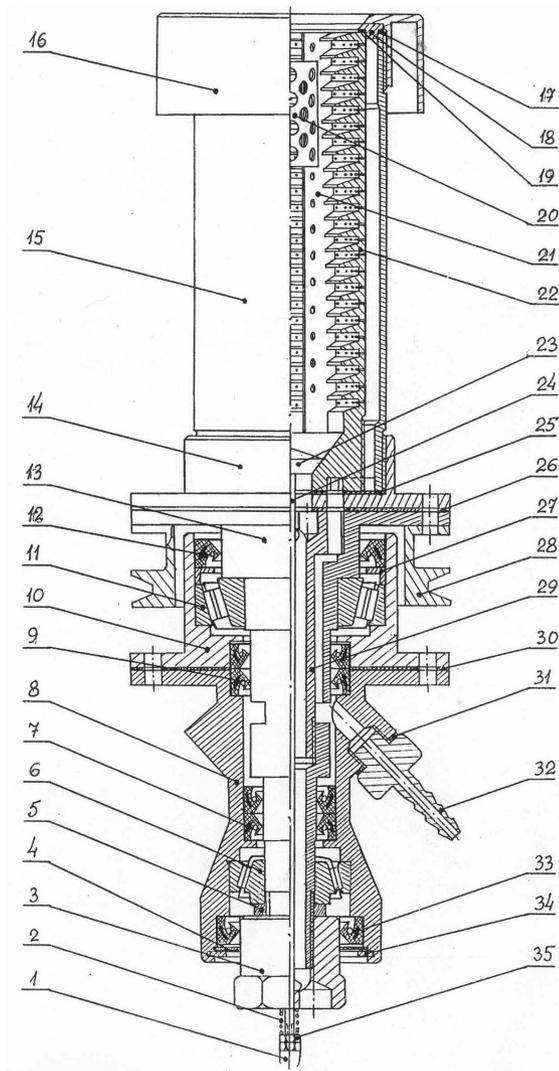


Рис. 4.27. Устройство центробежного гравиконцентра с регулируемой плотностью пульпы [47]. 1 – гайка упорная штока клапана; 2 – пружина; 3 – гайка вала; 4 – шайба сальника; 5 – шайба пружинная; 6 – подшипник 6-7804 УЭСП; 7 – сальник 63 А-4207115; 8 – нижний стакан ступицы; 9 – сальник 20-34010 23-Б; 10 – верхний стакан ступицы; 11 – подшипник 7207 А (30207); 12 – сальник 12-24010 60-Б; 13 – приводной вал; 14 – фланец цилиндра; 15 – наружный цилиндр; 16 – сливная головка; 17 – прокладка 1 сливной головки; 18 вставка цилиндра; 19 – прокладка 2 сливной головки; 20 – усилитель разгонной лопатки; 21 – лопатка разгонная; 22 – рабочий цилиндр; 23 – клапан; 24 – шток клапана; 25 – прокладка рабочего цилиндра; 26 – прокладка фланца цилиндра; 27 – вставка верхнего стакана ступицы; 28 – шкив; 29 – вставка приводного вала; 30 – прокладка ступицы; 31 – шайба штуцера; 32 – штуцер; 33 – сальник 24-171210-07; 34 – кольцо ВЭ-58 ГОСТ 9301-59; 35 – гайка штока клапана.

сти. При движении твердых частиц в жидкости возникают сопротивления, зависящие от размеров формы частиц, скорости их движения, свойств жидкости. При ламинарном движении, наблюдающемся при небольших скоростях и малых размерах частиц или при высокой степени вязкости среды, частица окружена пограничным слоем жидкости и плавно обтекается потоком. В таких условиях потеря кинетической энергии связана с преодолением сопротивления трения. С развитием турбулентности потока большую роль начинают играть силы инерции. Под их воздействием происходит срыв пограничного слоя с поверхности частицы, что приводит к возникновению вихрей. При этом происходит увеличение разности давления жидкости на лобовую поверхность частицы и давления жидкости на ее заднюю кромку. Сила сопротивления давления, возникающая вследствие разности давлений на передней и задней кромках обтекаемой частицы, зависит от плотности жидкости, скорости частицы относительно потока и площади миделя (площади максимального поперечного сечения, перпендикулярного потоку):

$$F_d = \frac{C}{2} \cdot F_d \cdot \rho \cdot v^*{}^2 \cdot S, \quad (4.33)$$

где F_d – сила сопротивления давления; ρ – плотность среды; v^* – скорость частицы относительно потока; S – площадь миделя; C – коэффициент сопротивления среды. Коэффициент C зависит от формы частицы и определяется экспериментально. Для круглого диска $C = 1,1 \div 1,2$; для шара $C = 0,4 \div 0,2$, для каплеобразного обтекаемого тела $C \approx 0,04$.

Сила вязкого трения зависит от вязкости среды, скорости и размеров частицы. Выражение для сопротивления трения имеет вид:

$$F_{тр} = B \cdot \eta \cdot v^* \cdot L, \quad (4.34)$$

где B – безразмерный коэффициент; η – вязкость среды; L – характерный размер частицы. Коэффициент B , как и C определяется экспериментально. Для шара $B = 6 \cdot \pi$ (показано

Стоксом), характерным размером является радиус. Таким образом для шара

$$F_{\text{тр}} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v^* \cdot r. \quad (4.35)$$

Полная сила сопротивления является комбинацией сопротивления давления F_d и сопротивления трения $F_{\text{тр}}$. Анализируя формулы (4.34), (4.35) можно определить, что при малых скоростях движения частицы сила трения, пропорциональная первой степени скорости, будет значительно больше силы сопротивления давления, которая пропорциональна квадрату скорости, а при больших скоростях – наоборот. Введем критерий для оценки скорости. Запишем отношение сопротивления давления к сопротивлению трения:

$$\frac{R}{T} = \frac{C}{2 \cdot B} \cdot \frac{\rho \cdot v^{*2} \cdot S}{\eta \cdot v^* \cdot L}. \quad (4.36)$$

Отбрасывая безразмерные коэффициент C и B , и считая площадь сечения пропорциональной квадрату характерного размера ($S \sim L^2$), получим:

$$\frac{F_d}{F_{\text{тр}}} \approx \frac{\rho \cdot v^* \cdot L}{\eta} = \text{Re}, \quad (4.37)$$

где Re – число Рейнольдса. Таким образом для малых скоростей, когда $\text{Re} < 1$, можно пренебрегать силами давления и учитывать только силы трения, при больших значениях Re следует учитывать только силу сопротивления давления.

В свою очередь для коэффициента сопротивления среды C наблюдается следующая зависимость от критерия Рейнольдса при движении шарообразных частиц диаметром d . Этот диаметр является характерным размером в критерии Re . Существуют три различных режима движения, каждому из которых соответствует определенный характер зависимости C от Re .

$$1. \text{ ламинарный режим при } \text{Re} < 2 \quad C = \frac{24}{\text{Re}}; \quad (4.38, a)$$

$$2. \text{ переходный режим при } Re = 2 \div 500 \quad C = \frac{18,5}{Re}; \quad (4.38,б)$$

$$3. \text{ автомодельный режим при } \sim 2 \cdot 10^5 > Re > \approx 500. \quad (4.38,в)$$

Для частиц не шарообразной формы определяющим линейным размером в критерии Re служит диаметр эквивалентного шара d , равный диаметру шара, имеющего такой же объем, что и данная частица. Если объем частицы V масса m , плотность ρ_T то диаметр эквивалентного шара d может быть найден из следующего уравнения:

$$V = \frac{m}{\rho_T} = \frac{\pi \cdot d^3}{6}. \quad (4.39)$$

Рассмотрим процесс осаждения (отделения) твердой частицы в неподвижной среде жидкости под воздействием центробежных сил. Считаем, что в равномерно вращающемся роторе гравиконцентратора жидкость (пульпа) неподвижна относительно стенок ротора. Если частица некоторой массой m падает под действием сил собственного веса, то скорость ее движения первоначально возрастает со временем. Согласно с уравнением (4.33) с увеличением скорости будет расти сопротивление движению частицы и соответственно уменьшаться ее ускорение. В результате чего через короткий промежуток времени наступает равновесие: сила тяжести, под действием которой частица движется, станет равна силе сопротивления среды. Начиная с этого момента, ускорение движения будет равно нулю и частица начнет двигаться равномерно – с постоянной скоростью. Скорость равномерного движения частицы в среде называют скоростью осаждения. Выразим силу, движущую шарообразную частицу диаметром d , как разность между ее весом (в поле центробежных сил) $F_{цб}$ и выталкивающей архимедовой силой $F_{ар}$, равной весу среды в объеме частицы:

$$F_{дв} = F_{цб} - F_{ар}; \quad (4.40)$$

согласно с (4.41), (4.42)

$$F_{\text{цб}} = \alpha_n \cdot m = \alpha_n \cdot \rho_T \cdot V = \alpha_n \cdot \rho_T \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6}; \quad (4.41)$$

$$F_{\text{ар}} = \alpha_n \cdot m = \alpha_n \cdot \rho \cdot V = \alpha_n \cdot \rho \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6}; \quad (4.42)$$

$$F_{\text{ДВ}} = \alpha_n \cdot \rho_T \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6} - \alpha_n \cdot \rho \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6} = \alpha_n \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot (\rho_T - \rho), \quad (4.43)$$

где α_n – нормальное ускорение, которое испытывает частица, движущаяся по криволинейной траектории (см. 4.30); ρ_T – плотность твердой частицы; ρ – плотность среды. Сила сопротивления среды для шаровой частицы в соответствии с выражением (4.33)

$$F_d = \frac{C}{2} \cdot \rho \cdot v^{*2} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4}. \quad (4.44)$$

Скорость осаждения $v_{\text{ос}}$ можно найти из условия равенства силы, движущей частицу и силы сопротивления среды:

$$\alpha_n \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot (\rho_T - \rho) = \frac{C}{2} \rho \cdot v_{\text{ос}}^2 \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4}; \quad (4.45)$$

$$v_{\text{ос}} = \sqrt{\frac{4 \cdot \alpha_n \cdot d \cdot (\rho_T - \rho)}{3 \cdot C \cdot \rho}}.$$

Однако расчет скорости осаждения по формуле (4.45) возможен только методом последовательного приближения, так как значение коэффициента сопротивления C определяется в соответствии с зависимостями (4.38,а – 4.38,в). Для того, чтобы выбрать расчетное уравнение, необходимо предварительно знать значение критерия Re , в который входит искомая скорость осаждения $v_{\text{ос}}$. Воспользуемся для определения скорости осаждения методом В.П. Лященко. Метод основан на преобразовании выражения (4.45) путем подстановки в него скорости осаждения, выраженной через Re и возведении полученного уравнения в квадрат:

$$\frac{\text{Re}^2 \cdot \eta^2}{d^2 \cdot \rho^2} = \frac{4 \cdot \alpha_n \cdot d \cdot (\rho_T - \rho)}{4 \cdot C \cdot \rho} \quad (4.46)$$

$$\text{Re}^2 \cdot C = \frac{4}{3} \cdot \frac{d^2 \cdot \rho^2 \cdot \alpha_n}{\eta^2} \cdot \frac{\rho_T - \rho}{\rho}$$

Запишем критерий подобия Архимеда для случая движения частицы в поле гравитационных (центробежных) сил в вязкой среде

$$\text{Ar} = \frac{d^2 \cdot \rho^2 \cdot \alpha_n}{\eta^2} \cdot \frac{\rho_T - \rho}{\rho} \quad (4.47)$$

В данном случае за определяющий линейный размер принят диаметр частицы, а за масштаб разности плотностей частицы и среды – плотность среды, в которой происходит осаждение. Как можно видеть, выражение в правой части уравнения (4.46) практически не отличается от уравнения критерия Архимеда (4.47). В критерий Архимеда искомая скорость осаждения не входит. Таким образом

$$\text{Re} \cdot C = \frac{4}{3} \cdot \text{Ar} \quad (4.48)$$

Подставляя в это обобщенное уравнение критические значения критерия Re, отвечающие переходу одной области осаждения в другую, можно найти соответствующие критические значения критерия Ar.

Для движения частицы при ламинарном режиме обтекания ($\text{Re} < 2$) подставляя выражение для C, согласно зависимости (4.38,а) в уравнение (4.48) получим:

$$\frac{24}{\text{Re}} \cdot \text{Re}^2 = \frac{4}{3} \text{Ar} \rightarrow \text{Re} = \frac{\text{Ar}}{18} \quad (4.49)$$

Верхнее критическое значение критерия Архимеда для этой области

$$\text{Ar}_{\text{кр.1}} = 18 \leq 2 = 36.$$

Таким образом, существование ламинарного режима осаждения соответствует условию $Ar \leq 36$.

Для движения частицы при переходном режиме обтекания ($2 < Re < 500$) подставляя выражение для C , согласно зависимости (4.23,б) в уравнение (4.48):

$$Re = \frac{Ar}{18}, \quad (4.50)$$

Верхнее критическое значение критерия Архимеда для этой области

$$A_{гкр.2} = 83000.$$

Таким образом существование переходного режима осаждения соответствует условию $36 < Ar < 83000$.

Для области, где $Ar < 83000$, зависимость между Re и Ar находим, подставляя выражение для C , согласно зависимости (4.50) в уравнение (4.32):

$$Re = 1.74 \cdot \sqrt{Ar}. \quad (4.51)$$

Таким образом, рассчитав критерий Ar , можно определить по его значению область осаждения. Пользуясь уравнениями (4.49,а), (4.50б), (4.51в), отвечающими этой области, вычисляется значение Re и находят по нему скорость осаждения:

$$v_{ос} = \frac{\eta \cdot Re}{d \cdot \rho}. \quad (4.52)$$

Также можно, вычислив значение Re по уравнениям (4.49)-(4.51), отвечающими области осаждения, определить значение коэффициента сопротивления давления C по зависимостям (4.38а), (4.38б), (4.38в). Подставив рассчитанное значение коэффициента сопротивления давления в уравнение (4.29), можно определить скорость осаждения частиц.

Для расчетов может быть использована и единая интерполяционная зависимость, связывающая критерии Re и Ar для всех режимов осаждения:

$$Re = \frac{Ar}{18 + 0.575 \cdot \sqrt{Ar}} \cdot \quad (4.53)$$

Скорость осаждения v_{oc}^* для частиц не шарообразной формы меньше, чем скорость осаждения шарообразных частиц. Для расчета истинной скорости осаждения, необходимо значение скорости осаждения для шарообразных частиц умножить на поправочный коэффициент ψ , называемый коэффициентом формы:

$$v_{oc}^* = \psi \cdot v_{oc} \cdot \quad (4.54)$$

Коэффициент $\psi < 1$ и его значение определяется опытным путем. Для частиц округлой формы $\psi \approx 0,77$, для угловатых частиц $\psi \approx 0,66$, для продолговатых частиц $\psi \approx 0,58$, для пластинчатых частиц $\psi \approx 0,43$. Кроме того, при расчете скорости осаждения частиц, отличающихся своей формой от шарообразных, в соответствующие уравнения следует подставлять указанный выше (4.54) диаметр эквивалентного шара.

Приведенный расчет скоростей осаждения v_{oc} и v_{oc}^* относится к процессу свободного осаждения, при котором осаждающиеся частицы не оказывают влияния на взаимное движение. При значительной концентрации твердых частиц в среде происходит стесненное осаждение. Очевидно, что скорость стесненного осаждения меньше, чем свободного, вследствие трения и соударений между частицами. Однако при проведении процессов барботирования в роторе гравиконцентратора создаются условия, свойственные процессу свободного осаждения. Физические свойства среды (суспензии), в которой происходит процесс разделения — плотность, вязкость, — определяются объемным соотношением фаз, составляющих систему и их физическими свойствами. Средняя плотность среды вычисляется по уравнению:

$$\rho = \rho_d \cdot \varphi + \rho_c \cdot (1-\varphi), \quad (4.55)$$

где ρ_d – плотность дисперсной фазы; ρ_c – плотность сплошной фазы; φ – объемная доля дисперсной фазы.

Однако приведенное уравнение позволяет рассчитывать среднюю плотность среды в бинарной системе фаз – Т-Ж. В нашем случае имеется трехкомпонентная система Т-Аu-Ж. Поэтому среднюю плотность среды будем рассчитывать следующим образом:

$$\rho_{\text{пульпы}} = \rho_{\text{ТВ}} \cdot (1-\varphi + \rho_{\text{воды}} \cdot \varphi), \quad (4.56)$$

где $\rho_{\text{ТВ}}$ – плотность руды; $\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды (с учетом возможных примесей $\rho_{\text{воды}} = 1020 \text{ кг/м}^3$); φ – объемная доля воды:

$$\rho = \rho_{\text{Au}} \cdot \xi + \rho_{\text{пульпы}} \cdot (1-\xi), \quad (4.57)$$

где ρ_{Au} – плотность рудного золота; $\rho_{\text{пульпы}}$ – плотность пульпы, образованной разжижением золотоносной руды водой; ξ – среднее содержание золота в руде.

Вязкость среды зависит от концентрации твердой фазы, но не зависит от размера твердых частиц. Вязкость среды определяется с помощью следующих уравнений:

при объемной концентрации твердой фазы не более 10 %

$$\eta = \eta_c \cdot (1+2,5 \cdot \varphi), \quad (4.58)$$

при объемной концентрации твердой фазы более 10 %

$$\eta = \eta_c \cdot (1+4,5 \cdot \varphi), \quad (4.59)$$

где η_c – вязкость сплошной фазы, ($\text{н} \cdot \text{сек/м}^2$).

Произведем компьютерное моделирование процессов разделения золота от сопутствующих минералов. Скорость осаждения рассчитывается в соответствии с уравнениями (4.30), (4.47), (4.52), (4.53), (4.57), (4.59), учитывая то, что объемная концентрация твердой фазы более 10 %.

$$V_{oc} = \frac{d^2 \cdot \pi^2 \cdot \rho^2 \cdot \gamma \cdot (\rho_{Au} - (\rho_{Au} \cdot \xi + (\rho_{ТВ} \cdot \varphi + \rho_{воды} \cdot (1-\varphi)) \cdot (1-\xi)))}{16200\eta + 1725 \cdot \pi \cdot n \cdot \sqrt{d^3} \cdot (\rho_{Au} \cdot \xi + (\rho_{ТВ} \cdot \varphi + \rho_{воды} \cdot (1-\varphi)) \cdot (1-\xi)) \cdot \gamma \cdot (\rho_{ТВ} - \rho_{ТВ} + (\rho_{ТВ} \cdot \varphi + \rho_{воды} \cdot (1-\varphi)) \cdot (1-\xi))}$$

(4.60)

Расчеты производили для силикатной золотоносной руды, принимая среднее содержание золота в руде равным 1 г/т, плотность руды 2,4 г/см³, динамическая вязкость воды 1,002 кг/м·с, радиус ротора гравиконцентратора 0,1 м.

Результаты расчетов скорости осаждения от числа оборотов и соотношения компонентов в пульпе в интервале 10-70 % для характерного размера частиц золота 0,000074 м показали, что с увеличением числа оборотов скорость осаждения золота резко возрастает (при n = 1000 об/мин, φ = 0,1, v_{oc} = 0,4 м/с), а с увеличением плотности пульпы (с 10 до 70 %) наблюдается существенное снижение скорости осаждения (v_{oc} ≤ 0,2 м/с).

Результаты расчетов скорости осаждения от числа оборотов и соотношения компонентов в пульпе в интервале 10-70 % для характерного размера частиц золота 0,000043 м. В этом случае общая скорость движения частиц при тех же условиях резко снижена (при n = 1000 об/мин, φ = 0,1, v_{oc} = 0,14 м/с). Наблюдаются такие же общие закономерности движения частиц характерного размера 0,000043 м, как и для частиц характерного размера 0,000074 м.

Результаты расчетов скорости осаждения от числа оборотов и соотношения компонентов в пульпе в интервале 10-70 % для характерного размера частиц золота 0,000001 м показали, что общая скорость движения частиц при тех же условиях разделения очень низкая (при n = 10000 об/мин, φ = 0,1, v_{oc} ≈ 0,000075 м/с). Наблюдаются такие же общие закономерности движения частиц характерного размера 0,000001 м, как и для частиц характерного размера 0,000074 м и 0,000043 м. При меньших скоростях вращения ротора гравиконцентратора (до 2500 об/мин) также наблюдается функциональная поверхность зависимости скорости осаждения от числа оборотов ротора и соотношения компонентов в пульпе. Причем, наблюдается зависимость ско-

рости осаждения золота от соотношения компонентов в пульпе и плотности сопутствующих золоту и серебру минералов. Расчеты также показали, что наиболее благоприятные условия осаждения золота наблюдаются при соотношении компонентов в пульпе, равных 10-40 %, причем при снижении содержания руды в пульпе увеличивается скорость осаждения золота. При снижении плотности сопутствующих минералов также можно наблюдать рост общей скорости осаждения золота.

Из проведенного математического моделирования общих физических процессов, протекающих в конструкциях гравиконцентраторов различных схем при гравитационном извлечении золота необходимо учитывать физическую природу золотоносных руд, а также преобладающий размер частиц золота, плотность сопутствующих минералов и применять наиболее конструктивно достижимые скорости вращения роторов гравиконцентраторов, которые можно также установить экспериментально. Как показали результаты математического компьютерного моделирования высокие значения скоростей осаждения золота наблюдаются при скорости вращения ротора центрифуги 2500-10000 об/мин. Математический анализ также показал, что скорость движения отделяемых частиц в гравитационном поле зависит только от физических свойств разделяемых смесей (частиц). Поэтому для каждого месторождения золота конкретный режим обогащения золота (скорость вращения ротора, состав пульпы, настройка прочих особенностей конструкций аппаратов) должен определяться опытным путем при запуске гравитационных концентраторов в эксплуатацию.

На основе результатов математического моделирования гравиконцентраторов типа Нельсона К.Л. Козиным была разработана новая конструкция высокоэффективного гравиконцентратора (рис. 4.27 и 4.28), позволяющего искусственно повышать плотность золота и других металлов, концентрата, т.е. изменить природу гравитационной системы. Последнее достигается управлением физической природой золотоносных руд и сопутствующих металлов, путем повышения в системе относительной плотности золота, серебра, платиноидов, и других компо-

нентов при гравитационном разделении в системе: диспергированный воздух – вода [47].

Исследования закономерностей центробежного процесса в конструкциях гравиконцентраторов типа «Нельсон» показали, что вращение конуса со скоростью 400 об/мин создает центробежную силу, в 60 раз превышающую гравитационную, в результате чего эффективно происходит отделение тяжелых частиц золота от легких частиц минералов. В концентраторе «Нельсон» крупнозернистое золото извлекается более чем на 80 %, а мелкозернистое (<40 мкм – только на 32 %. Содержание золота в концентрате после обработки в течение 50 мин достигало 1211 г/т (0,121 % Au), а после увеличения продолжительности операции до 4-8 ч его содержание увеличилось до 5-11 кг Au/т (0,5-1,1 % Au).

Однако концентраторы модели «Нельсон», используемые при разработке месторождений россыпного и рудного золота даже с высокой крупностью 0,2-5 мм, очень чувствительны к изменению режимов работы и требуют особой тщательности при осуществлении операции разгрузки золотосодержащего концентрата, поскольку часто наблюдается выброс последнего в хвосты [48]. При переработке рудного золота высокой тонкости эффективность концентраторов типа «Нельсон» незначительна. В случае обогащения тонкодисперсного золота для получения 30-50 %-ного извлечения золота в концентрат необходимо варьирование ускорения силы тяжести (g) в центробежных полях от 10 до 100 g и еще более тщательная корректировка режима обогащения [49].

Таким образом, эффективность разделения тонких частиц минералов в центробежных полях повышается (более значительно, чем в любых других разделительных системах), что позволяет обогащать по золоту шламистые, глинистые и тонкоизмельченные руды и получать относительно богатые концентраты по золоту. Однако степень извлечения «тонкого» золота из руд с помощью концентратора «Нельсон» остается низкой. Этим объясняется непрерывный поток предлагаемых патентов центробежных гравиконцентраторов.

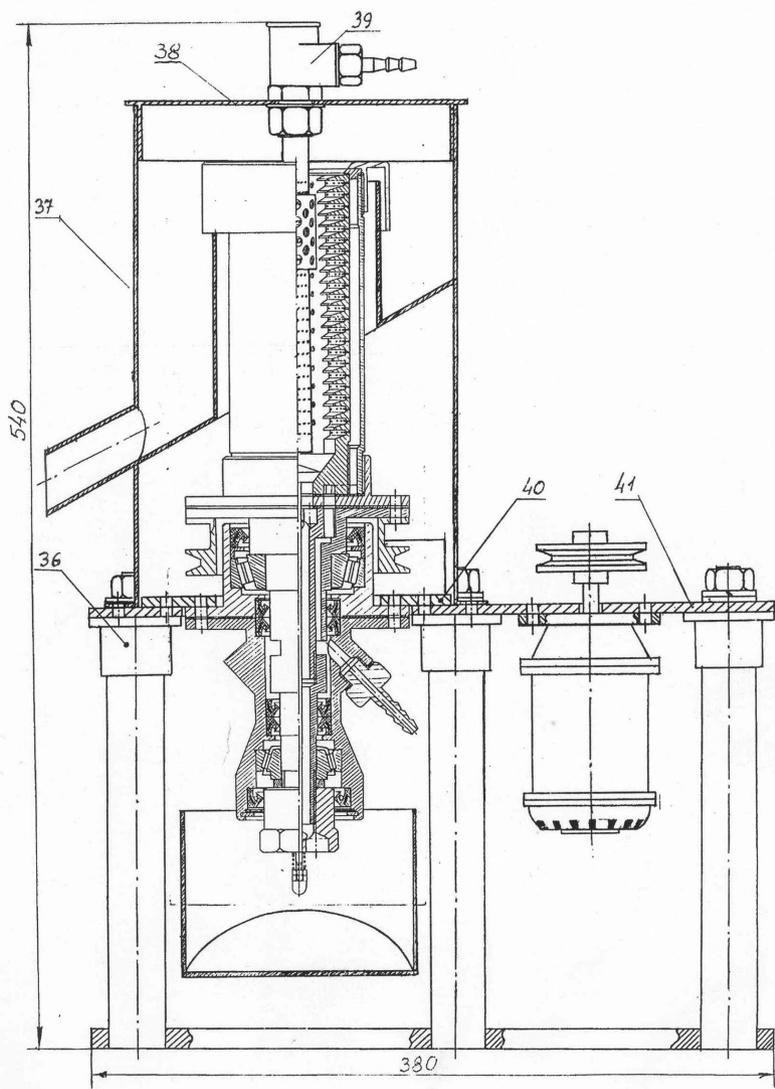


Рис. 4.28. Устройство станины для центробежного гравиконцентратора [47]: 36 – муфта; 37 – корпус; 38 – крышка корпуса; 39 – головка распределительная; 40 – фланец верхней плиты; 41 – верхняя плита станины; 42 – фланец корпуса

Как отметил Р.О. Берг — автор книги по технологии гравитационного обогащения, «гравитационное обогащение — практически универсальный способ переработки бедных руд и россыпных месторождений» золота, серебра, платины и платиноидов. Технология гравитационного обогащения «проекта, недорого, потребляет мало энергии и остается наиболее экономичной» [50].

По [50] главная проблема гравитационного обогащения, например, концентратов золота из шламов — заключена в самом технологическом процессе. Разделение по плотности обычно происходит при пропускании струй друг за другом путем обогащения чистого золота.

Обычно наиболее сложные гравитационные аппараты для переработки шламов ограничивают нижний предел крупности практически $8 \div 10$ мкм.

4.4. Закономерности гравитационного обогащения

В настоящее время гравитационное обогащение используется для переработки не одного-двух, а целого ряда минералов — от андалузита до циркона, от угля до алмазов, от минеральных песков до оксидов металлов и от промышленных минералов до редких металлов, золота, серебра, платины и платиноидов.

Несмотря на то, что гравитационные методы издавна широко используются во всем мире для обогащения многих минералов золота и серебра, не существует точной науки, которая могла бы дать модель и математическое описание процесса гравитационного обогащения. Очевидно, что очень разнородное оборудование используется из-за недостаточного понимания и отработки процессов гравитационного обогащения. В течение длительного времени различные исследователи изучают механизм действия этого оборудования; однако единой теории обогащения не существует, и она не может быть пока создана.

По [50] существует много параметров, используемых для определения пригодности тех или иных руд для гравитационного обогащения. Один параметр, который последовательно появляется при обсуждении гравитационного обогащения — это критерий концентрации. Его обычно определяют как разницу между плотностью тяжелой отделяемой фракции и плотностью

суспензированной жидкости, разделенную на разницу между плотностью легкой фракции и плотностью суспензированной жидкости. Алгебраически это выглядит следующим образом [50]:

$$K_K = (\sigma_h - \sigma_f) / (\sigma_1 - \sigma_f), \quad (4.61)$$

где K_K – критерий концентрации; σ_h – плотность тяжелого извлекаемого минерала, например, золота; 10^{-3} кг/м³; σ_1 – плотность легкого минерала, $< 10^{-3}$ кг/м³.

Если плотность жидкости принимается за $1 \cdot 10^{-3}$ кг/дм³, то выражение (4.61) соответствует свободному падению частиц при ньютоновских условиях. Если плотность имеет другое значение (т.е. среда не чистая вода), то происходит стесненное падение; к нему применимы условия Стокса и из выражения (4.61) надо извлечь квадратный корень. В этом нет ничего неправильного – разделение при стесненном падении всегда происходит легче, чем при условиях свободного падения. Однако разделение не всегда происходит при ньютоновских условиях, поскольку условия Стокса дают низкие значения для критерия концентрации [50].

Для того, чтобы принять в расчет различия в форме частиц, критерий концентрации следует умножить на коэффициент соотношения формы частиц. Этот коэффициент является долей коэффициента формы при осаждении тяжелого минерала и коэффициентом формы при осаждении легкого минерала. Коэффициент формы при осаждении – отношение конечных скоростей двух частиц одного и того же минерала, одного и того же размера, но различной формы, предполагается, что вторая частицы – сфера. Если форма частица принимается во внимание, критерий концентрации может быть очень полезен. Если форма игнорируется, то инженера-исследователя могут ожидать неприятные сюрпризы.

Рассчитанный критерий концентрации обычно сравнивается при определении размеров частиц по стандартной кривой. Такая кривая показана на рис. 4.29, где приведены некоторые параметры критерия концентрации. Кривая показывает грани-

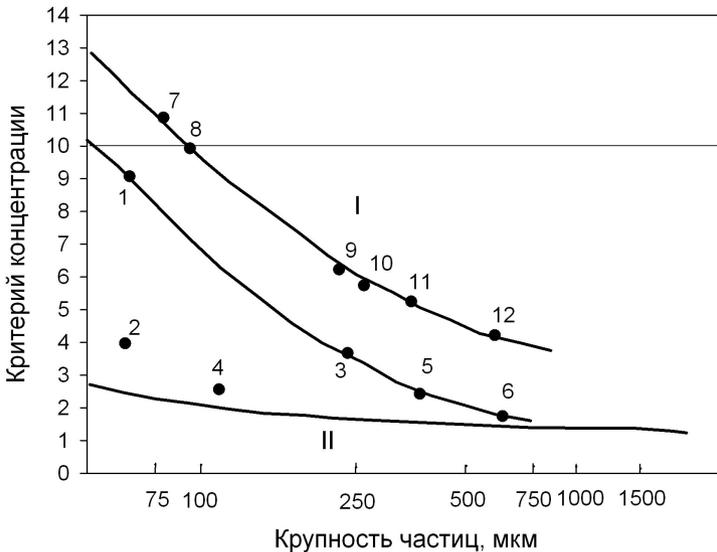


Рис. 4.29. Критерий концентрации для частиц различной крупности: 1 — золото-диоксид кремния (критерий концентрации равен 9); 2 — вольфрамит-диоксид кремния (3,94); 3 — кассерит-диоксид кремния (3,64); 4 — минацит-диоксид кремния (2,55); 5 — циркон-диоксид кремния (2,24); 6 — алмазы-диоксид кремния (1,3); I — область более легкого разделения минералов; II — мокрое гравитационное обогащение [50]; 6 — Os; 7 — Pt; 8 — Rh; 9 — Pd; 10 — Ru; (6-12): SiO₂ (2,14) — дополнено нами.

цу, за которой гравитационное разделение становится фактически невозможным [7]. Выше кривой, определяемой критерием концентрации, находится область более легкого разделения минералов.

Критерий концентрации двух любых частиц может быть увеличен путем увеличения плотности разделяющей жидкости или обеспечения максимального различия в плотности двух частиц (4.61). Это соответствует тому, как если бы σ_i становилась равной или большей σ_f , т.е. имеем условия тяжело-среднего разделения при очень большом критерии концентрации. Кроме того, в идеальном случае частицы могут состоять только из простых

минералов. В этом случае критерий концентрации максимален в том случае, когда разделяемые частицы состоят из раскрытых минералов [50].

Плотность минеральных частиц можно селективно уменьшить, как было показано выше, с помощью воздушных пузырьков; в этом случае агрегат пузырек – частица всплывает в воде, в то время как другие минеральные частицы тонут, что является основой метода флотации. На раскрытие определенного минерала из породы в значительной степени влияет текстура руды и ее плотность.

Минеральные зерна в руде обычно связаны друг с другом химическими связями и физико-химическими силами. Прежде чем минералы могут быть удалены друг от друга, они обычно разрушаются на маленькие частицы в дробилках или мельницах. В идеальном случае это разрушение можно осуществить измельчением руды. Следует отметить, что химически устойчивы минералы имеют тенденцию концентрироваться в элювиальные месторождения на дне соседних рек. Эти естественные смеси почти раскрытых частиц обычно очень хорошо подходят для переработки гравитационными методами [50].

Ценный минерал, который прочно связан с твердой породой в руде, в настоящее время может быть выделен только произвольным разрушением этой руды на маленькие фрагменты, который должны быть много меньше, чем естественный размер зерна минерала. Эта процедура дорога, и если проведена неумело, то может значительно увеличить расходы на последующие технологические операции. Процессом раскрытия можно управлять при определении распределения получаемых частиц по крупности, так как существует четкая, но часто неизвестная корреляция между размерами частиц и достигаемой степенью их раскрытия. Поскольку все последующие операции переработки зависят от крупности частиц (т.е. гравитационные процессы, где присутствие частиц меньше определенной крупности особенно вредно), то важно знать распределение по крупности частиц, производимых при измельчении [51-53]. Процессом идеально влияющим на метод гравитационного обогащения,

как было показано, является изменение удельной плотности частиц [54].

Только в этом случае многие операции гравитационного обогащения, которые полностью основаны на плотности частиц, можно использовать в качестве критерия разделения. На процессы разделения оказывают влияние минералогические факторы, такие, как распределение минеральных частиц по крупности, составу и, как следствие, зависят от плотности, а также формы частиц.

Различия в составе частиц значительно влияют на их поведение во время гравитационного обогащения. Влияние различий в составе частиц и, как следствие, их плотности во многих случаях более важно, чем влияние различий в их текстуре. Цель любого процесса раскрытия – получение высокой доли мономинеральных частиц. Поэтому эффективность процесса раскрытия зависит от способа определения минерального состава, который может быть использован также для предсказания вероятного поведения этих частиц в различных процессах гравитационного обогащения. Кроме того, процессом гравитационного обогащения можно эффективно управлять только при определении минерального состава частиц в различных продуктах [50-53].

4.5. Традиционные методы количественного минералогического анализа

Поскольку данные минералогического анализа имеют максимальную ценность в практике инженера, то он должен производиться быстро и предупреждать потребности каждого отдельного проекта или работы фабрики. Наиболее широко используемые инструменты для получения необходимой информации – простой бинокляр, стереоскопический микроскоп. С помощью этих устройств квалифицированный специалист может идентифицировать наиболее часто встречающиеся минералы и дать качественное (или в лучшем случае полуколичественное) описание соотношений минералов, размеров зерен и частиц и т.д. Однако более трудно и более необходимо получить количественные данные и уметь повысить плотность частиц.

Традиционные методы количественных минералогических анализов следующие [50]:

1. Минерал всегда определяют, сравнивая его свойства со свойствами комплекта стандартных минералов. Самый верный диагностический признак почти любого минерала – детальное расположение его атомов, но эта информация труднодоступна без специального и дорогостоящего оборудования. Существует много исключительных систем идентификации минералов, в которых используется непосредственно определяемое физическое свойство, такое, как плотность, в качестве основы главной первоначальной классификации [4]. Более подробная классификация может быть основана на твердости, цвете, коэффициенте рефракции, отражательной способности, присутствии основных элементов и радикалов и т.д. Этим путем, ограничивая число возможных минералов, часто удается достигнуть идентификации минерала, не имея дорогостоящего оборудования для анализа.

2. Другой важный признак любого минерала – его подробный химический состав. Современные аналитические методы быстры и точны, но (по сравнению с любым другим диагностическим методом) на достоверность результатов влияет чистота анализируемого образца. Некоторые методы анализа могут обеспечить ценную информацию о химическом составе или идентичности минерала по чистому образцу. В то время как, например, рентгеновский дифракционный анализ не требует чистых образцов и широко используется для идентификации различных минералов, встречающихся совместно в очень сложных мелкокристаллических рудах и россыпях. Аналогично микроанализ электронных проб может быть использован для получения точных детальных химических анализов одного маленького чистого зерна минерала без предварительного отделения его из породы.

3. Соотношение минералов часто определяется на основе химического анализа. Жаль, что эти анализы мало используются при определении содержания минералов в сложных минеральных агрегатах, так как в этом случае они не могут дать точ-

ных значений. Однако химический анализ фракционированных продуктов может быть полезным и быстрым методом определения соотношений минералов, если полный состав минералов прост и все минералы могут быть идентифицированы.

4. Модальные анализы (т.е. определение соотношения минералов) основаны на фракционировании материала с целью разделения свободных минеральных зерен в чистые фракции с использованием тяжелых жидкостей, магнитных, электростатических полей и т.д. Чистые отдельные фракции затем взвешивают. Эти методы не одинаково применимы для всех видов минералов. Так, минералы по возможности должны быть раскрыты, в противном случае трудно определить их соотношение (компози́ты или промпродукт). Иногда фракционный анализ может быть использован также для определения составов частиц, ее образующих. Эта корреляция будет применима только тогда, когда частицы содержат не более чем два минерала.

Многие из обычно используемых аналитических методов более применимы для свободных зерен. Следовательно, качество аналитических результатов, полученных при исследовании свободных минералов аллювиальных и прибрежных песков, обычно лучше, чем при исследовании нераскрытых (или частично раскрытых) минералов измельченных твердых пород. Однако существует количественный анализ (подсчет числа зерен, точечный, линейный или площадный методы), который может быть использован для определения объемных соотношений минералов в подготовленных образцах, разрезанных поперек или вдоль, независимо от сложности частицы или состояния раскрытия.

Некоторые из этих видов визуального анализа проводят вручную, но более современные методы используют автоматические, контролируемые ЭВМ системы. Некоторые из этих новых систем способны в одном процессе анализа обеспечить большое число минералогических данных, требуемых в процессе проектирования и эксплуатации установок гравитационного обогащения: минеральный состав, количественные соотношения, распределение зерен по крупности, формы частиц и их

состав. Эти системы могут быть использованы для исследования как раскрытых, так и сложных комплексных частиц [50].

Использование минералогических данных. Методы разделения, основанные на гравитации, работают лучше на свободных минеральных зернах. Поэтому их широко используют для руд, в которых различные минералы всегда естественно (природно) свободны, т.е. элювиальных, аллювиальных месторождений и береговых песков.

Наиболее важные продукты, получаемые из руд этих остаточных, обломочных месторождений, – олово (в виде касситерита); золото, серебро и платиноидные элементы (как природно залегающие металлы); алмазы; титансодержащие минералы (ильменит и рутил); циркон (для использования в керамике); хромит (для получения хрома); различные редкоземельные и другие фосфаты (апатит, монацит и ксенотим) и т.д. В рудах этих месторождений содержатся также многие менее ценные минералы: кварц, кальцит (в виде пластов), глины, гранаты и различные оксиды железа. Все ценные минералы более или менее «тяжелые», в то время как большинство менее ценных минералов «легкие». Следовательно, эти типы руд обычно можно действительно обогащать разделением по плотности.

Определение содержания тяжелых минералов, таким образом, очень важная часть информации, если исследуется руда аллювиального типа. Пробу руды подвергают грохочению через набор сит. Так как весьма вероятно, что некоторые зерна ценных минералов крупнее нескольких миллиметров, то сита обычно составляют ряд от 5 мм до 150 мкм. Материал каждого класса крупности затем разделяют на тяжелые и легкие фракции с использованием тяжелых жидкостей.

Технология разделения в тяжелых жидкостях подробно рассмотрена в главе 4. В табл. 4.4. приведены типичные результаты (упрощенный вариант), полученные при анализе в тяжелых жидкостях.

Представляет интерес разработанная группой авторов новая гравитационная технология обогащения золотосодержащих руд и отвалов [54].

Таблица 4.4. Результаты анализа в тяжелой жидкости

Класс крупности, мкм	Выход фракции, %	Содержание фракции, %		Извлечение фракции, %	
		легкой	тяжелой	легкой	тяжелой
+4700	30	100	0	32	0
-4700+2400	10	98	2	10	4
-2400+1200	10	95	5	10	8
-1200+600	10	85	15	9	25
-600+300	10	80	20	9	34
-300+150	10	85	15	9	25
-150	20	99	1	21	4
Исходный материал	100	94	6	100	100

Технология испытана при переработке лежалых хвостов – продуктов россыпной золотодобычи и продуктов обогащения коренных руд на Артемовской ЗИФ. При этом достигнут прирост извлечения металла на 15-20 % по сравнению с традиционными технологиями (в основном за счет дополнительного улавливания мелкого и тонкого золота). Производительность установки, реализующей данную технологию, составляет 10 т/ч.

На рис. 4.30 приведена схема обогащения золотосодержащих песков. Исходный материал размывают гидромонитором 1 на вальгерде 2 и подают на шлюз глубокого наполнения 3 марки ПГШ-50. Совмещение последнего с плоским гидравлическим грохотом 4 позволяет выделить три продукта: черновой концентрат, направляемый на ШОУ, промпродукт (класс – 10 мм) и фракцию +10 мм, сбрасываемую в отвал.

Промпродукт с помощью гидроэлеватора 5 поступает на перечистку в механический лотковый шлюз 6, оснащенный патрубками, установленными в его боковых стенках и днище, через которые от насоса 7 под давлением поступает вода.

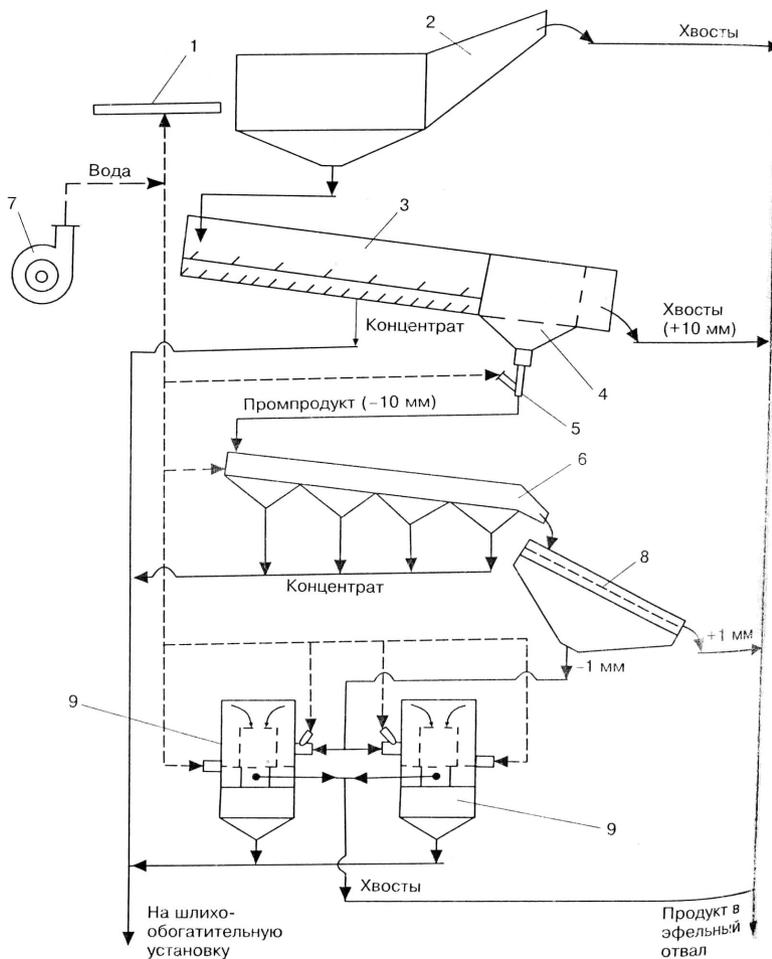


Рис. 4.30. Схема цепи аппаратов установки

Разгрузку тяжелой фракции из шлюза производят периодически. Легкую фракцию в виде пульпы направляют на виброгрохот 8, надрешетный продукт которого (+1 мм) сбрасывают в отвал, а подрешетный направляют в гидроколону 9.

Принцип работы механического лоткового шлюза (рис. 4.31) заключается в следующем. Исходный материал поступает на

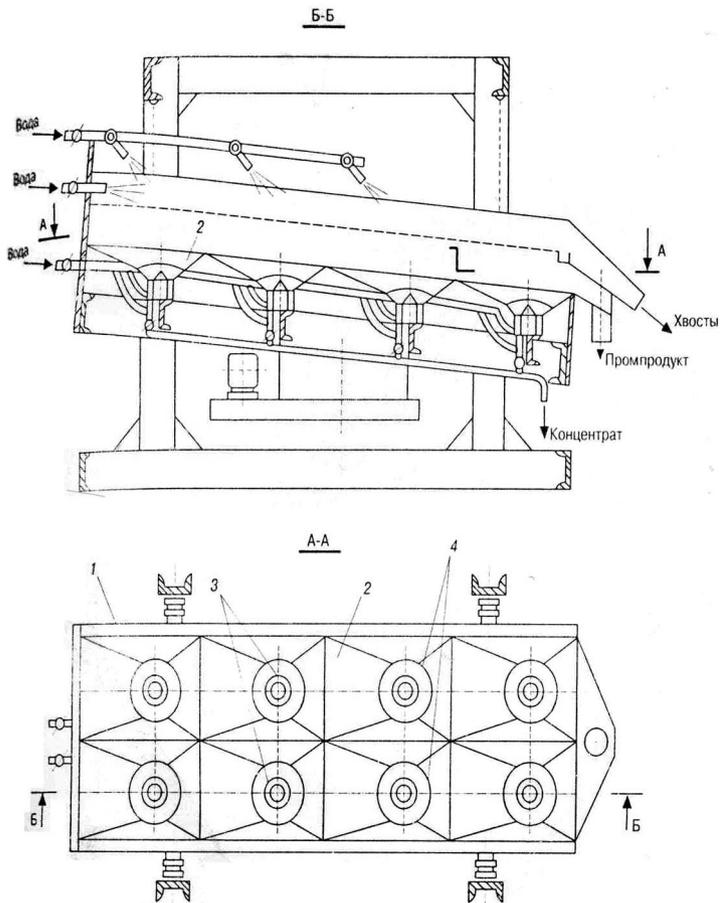


Рис. 4.31. Механический лотковый шлюз [54].

рабочую платформу 1, совершающую регулируемые продольные возвратно-поступательные, а также круговые движения. На платформе расположены промывочные лотки 2. разделение материала по плотности осуществляется за счет механического воздействия, обусловленного комбинированными движениями платформы, а также за счет тангенциального подвода воды в нижнюю зону лотков. При этом в конической 3 и цилиндрической 4 частях лотков происходит разрыхление зерен обогащае-

мого материала, их взвешивание и формирование легкой и тяжелой фракций.

Разделение материала в гидроклонне (рис. 4.30) происходит в кольцеобразной камере 1, в которой создаются восходящие вращающиеся в противоположные стороны потоки пульпы. Смесь пульпы, содержащей легкие минеральные зерна, поступает в центральную трубу 2, тяжелые зерна разгружаются через отверстие в виде патрубка 3 в камеру 4, приведенной на рис. 4.32. [54].

В заключение рассмотрения данного раздела следует отметить, что ранее гравитационные концентраты золота, которые в зависимости от месторождения кроме золота, содержали также серебро, самородную платину и платиноиды, перерабатывали в лигатурное золото амальгамацией на месте (см. рис. 4.2) или направляли на специализированные заводы для извлечения составляющих компонентов по стандартным технологиям – цианированием, ионным обменом, а после кислотного вскрытия – экстракционным разделением и др. В 50-80-тых гг. более половины ртути, производящейся в СССР (Украина – 800 т, Киргизия – 400 т), использовали в золотодобывающей промышленности, что приводило к размазыванию ртути по поверхности целых регионов Сибири, Казахстана, Кыргызстана и др. Амальгамацию при добыче золота и серебра в наши дни широко используют в России [40], а также в других странах СНГ, в Африке (Танзания) [41], Южной Америке (Бразилии, Мексике, Венесуэле, Колумбии Филиппинах, Вьетнаме [42], Китае, Индии, что приводит к катастрофическому загрязнению окружающей среды [43-45]. Известна проблема загрязнения ртутью реки Мадейра в Бразилии, реки Маудач в северном Уэллсе в Великобритании, в которые сбрасывали (р. Маудач) и сбрасывают отходы золотоизвлекательные фабрики, использующие для экстракции способ амальгамации [46]. В настоящее время амальгамация при добыче золота во многих странах официально запрещена (в России, США, Канаде и др.), однако используется в практике золотодобычи. По данным [47] извлечение золота из черновых концентратов гравитационного обогащения

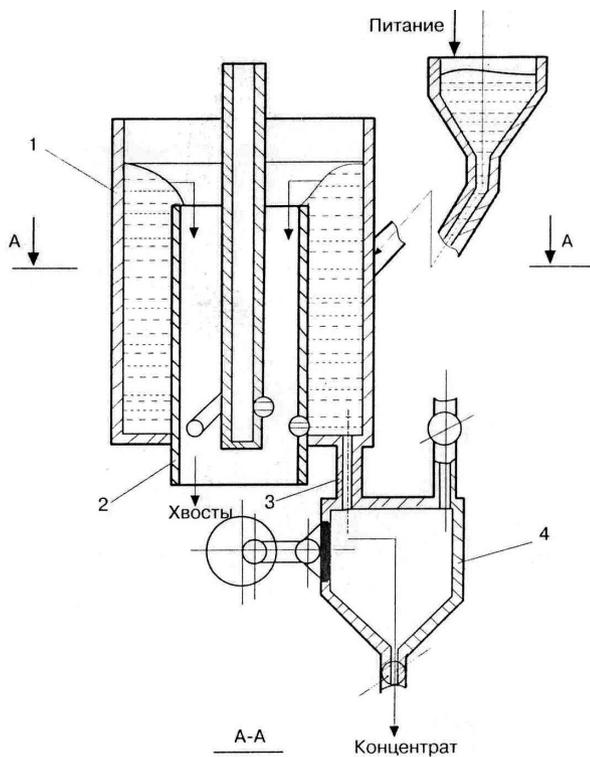


Рис. 4.32. Гидроколлонна [54].

при разведке и при эксплуатации россыпных месторождений золота производилось амальгамацией, что приводило к интенсивному загрязнению ртутью природной среды в долинах рек,

попадания огромных количеств ртути в хвосты обогатительных фабрик. Во многих золотодобывающих регионах мира разрабатывались богатые месторождения с использованием амальгамации и извлечением только крупного золота. Мелкое золото, амальгамируясь, образовывало тонкодисперсную «золотую амальгаму» с размерами частиц $< -0,25$ мм, которые не задерживались поверхностью шлюзов, при промывке песков и в результате техногенного массопереноса переходили в почву регионов месторождений, образуя опасные для жизни человека и животных экосистемы. Лишь в последние годы в связи с ограничением и контролем за использование ртути при золотодобыче мировое производство ртути в 1993 г сократилось вдвое по сравнению с 1988-1989 гг., а цены снизились более чем втрое — с \$300 за флягу (34,5 кг) до \$90-100 [59]. Автором [60] разработана установка для извлечения золота, благородных металлов из руд методом амальгамации, проводимой в замкнутом цикле. Технологическая схема включает операции дробления руды и ее классификацию на узкие фракции, которые для амальгамирования помещают в отдельные резервуары установки. На первой стадии амальгамированию подвергают самую мелкую фракцию руды, а затем крупность перерабатываемых руд возрастает. В последних циклах переработки руды образовавшуюся амальгаму, содержащую золото и благородные металлы отделяют и подвергают селективному разделению на компоненты. Ртуть отделяют отгонкой (дистилляцией). Достоинством технологии по мнению автора [60] является то, что обслуживающий персонал на всех стадиях переработки не контактирует со ртутью.

В последние годы на многих заводах возникли трудности с получением конечного продукта добычи — золота или сплава с серебром или сплава с серебром и платиноидами с использованием амальгамации. Стадия амальгамации золота и благородных металлов высокопроизводительная, требует мало времени и небольших затрат. Поэтому, как следует из данных [6, 19, 61, 62], большинство золотоизвлекательных и обогатительных фабрик и в наши дни на заключительной стадии использовали и используют амальгамацию. Вариант же отправки богатых по золоту и

другим драгметаллам переделов на специализированные заводы стал нерентабельным из-за высоких транспортных расходов, дороговизны переработки, слабой финансовой и трудовой дисциплины, отсутствия надежных гарантий, а также из-за неизбежно возникающих разногласий между поставщиками, перерабатывающими заводами относительно содержания золота и других драгметаллов в поставляемом сырье (концентратах, переделах). Поэтому в наши дни на золотодобывающих предприятиях осваиваются технологические схемы извлечения золота из рудного сырья с законченным производственным циклом без стадии амальгамации (до металла высшей пробы – 99,999%-го золота [63, 64], хотя амальгамационные процессы извлечения золота функционируют и в настоящее время [65-69]. Детали амальгамного процесса извлечения золота будут рассмотрены во втором томе.

В Украине наиболее исследованными рудами по золоту и серебру являются месторождения Мужиевское, Сауляк, Клинцы и Майское. Высокая степень геолого-минералогической изученности этих месторождений, а также опытно-промышленные испытания ряда технологических схем по извлечению их концентратов позволяют рассматривать их как наиболее подготовленных для первоочередного промышленного освоения именно этих месторождений Украинского кристаллического щита [70-72].

Часто встречаются на Украинском кристаллическом щите богатые по золоту золото-сурьмяные месторождения.

В России известно рекордное золото-сурьмяное месторождение Сентачан, характеризующееся исключительно богатыми рудами по золоту (39-160 г/т), серебру (13,4 г/т), сурьме (24,6 %) и мышьяку (0,05-1,0 г/т) [71]. Для золото-сурьмяных руд характерен сопутствующий арсениопирит. По данным [71] для золото-сурьмяных руд кроме арсениопирита характерен еще и избыток сульфидной серы. В целом антимонит Сентачанского месторождения имеет следующий состав, %: 70,91 Sb; 27,98 S; 0,05 As; 0,20 Fe; 0,010 Cu; 0,08 Bi; 0,96 г/т Au; 4,1 г/т Ag [71].

Самородное золото является широко распространенным минералом. Частота его встречаемости в рудах составляет -47 %

в целом для всего месторождения, а на глубоких горизонтах даже превышает эту цифру. Золото характеризуется мелкими размерами выделений (обычно не более 1 мм). Практически все самородное золото представлено пылевидными (до 0,05 мм) и очень мелкими (0,05-0,20 мм) классами. Подавляющее большинство золотин находится в антимоните, реже в кварце, редко они заключены в других минералах – арсенопирите, пирите, сфалерите, но и там большей частью в сростках с антимонитом.

Гомогенно-однородное «горчичное» золото отмечается значительно реже губчатого. Как подавляющее большинство обособлений губчатого золота, оно образует сплошные или прерывистые каймы на монокристаллических золотилах. В единичных случаях встречается обособленно от них.

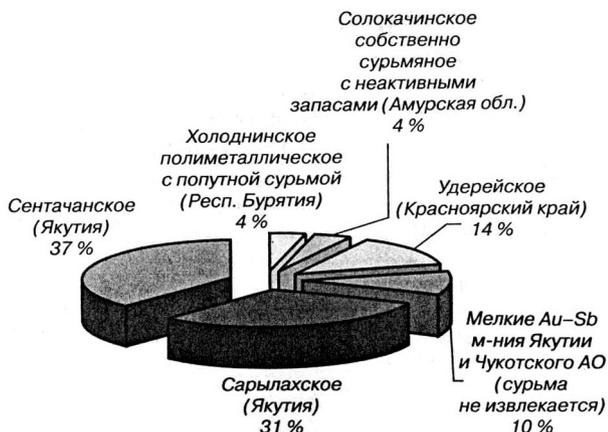


Рис. 4.33.
Структура минерально-сырьевой базы сурьмы России по [71].

Кроме того, золото наблюдали также в качестве каемок и на аурустибите. Оливково- и зеленовато-бурые разновидности встречались в виде тонких сростаний с губчатым золотом вокруг аурустибина, среди антимонита.

Впервые переработку золото-сурьмяных руд Сентачанского месторождения осуществляли по гравитационно-флотационной технологической схеме Сарылахской обогатительной фабрики (СОФ). Проба была отобрана из блока противоположного фланга месторождения по сравнению с ранее отбираемыми

ционного обогащения, последние направляются на флотацию сульфидов сурьмы [71].

Из параболического бункера руда крупностью 300 мм при помощи пластинчатого питателя поступала на ленточный транспортер, который подавал ее на самоизмельчение. Руду измельчали в две стадии: на первой стадии установлена мельница самоизмельчения ММС 3,6×2,0, на второй – шаровая мельница МШР 2,7×3,6.

Грохочение измельченной руды в ММС осуществляли на барабанном грохоте, который укреплен на цапфах мельницы. Крупность подрешетного материала барабанного грохота – 2,0 мм, в нем содержание класса -0,074 мм – 50-55 %. Выход подрешетного продукта барабанного грохота – 18-20 %.

Из мельницы самоизмельчения продукт крупностью +2,0 мм подавался улитковым питателем в МШР. Измельченная МШР руда разделялась по крупности на барабанном грохоте с размером отверстий 2×2 мм, укрепленном на цапфе мельницы.

Для извлечения золота была предусмотрена развернутая схема гравитационного обогащения с узкой классификацией продуктов в спаренных гидроциклонах (ГЦ), различных по диаметру. Пески ГЦ I стадии, слив и пески ГЦ II стадии направляли в различные точки схемы гравитационного обогащения.

Для переработки руды Сентачанского месторождения был выполнен ряд технологических мероприятий: предусмотрены больший съем гравитационного концентрата, более частая зачистка оборудования и изменение направления циркуляции промпродуктов. В связи с высоким содержанием Sb в руде Сентачанского месторождения для обеспечения требуемых технологических показателей часовая производительность фабрики была снижена с 13 до 9-10 т/ч.

Выход концентрата отсадочной машины МОД-2 составлял 8-10 %.

Концентрат отсадочных машин направляли на обогащение на концентрационном столе СКО-7,5 (№2). Выход гравиоконцентрата составил 0,8-1,0 % при содержании в нем 500-1000 г/т Au; 60-65 % Sb.

Выход гравииоконцентрата СКО-7,5 (№1) составил 0,1-0,2 % при содержании в нем 15-200 г/т Au; 50-55 % Sb.

Промпродукт стола СКО-7,5 (№ 2) направляли в узел доизмельчения. Пески спирального классификатора КСН-5 подавали (улитковым питателем) на доизмельчение в мельницу МШЦ для раскрытия мелкокрапленного золота. Измельченный продукт из мельницы МШЦ после классификации в ГЦ-15 (пески) направляли на концентрационный стол СКО-2 (№ 3).

Выход «золотой головки» составил 0,010-0,003 % при содержании в ней 30-60 кг/т Au. Доводку гравииоконцентрата до лигатурного золота проводили по гидрометаллургической технологии.

На первом этапе материал подвергали магнитной сепарации. Немагнитную фракцию направляли на выщелачивание сульфидов сурьмы раствором NaOH 10-30 %. После выщелачивания материал промывали и направляли на обработку концентрированной азотной кислотой. По окончании реакции материал промывали горячей водой, обжигали в печи и после контрольной магнитной сепарации взвешивали и сдавали в золотоприемную кассу (ЗПК). Магнитную фракцию перерабатывали по специальной технологии [71].

По гравитационной схеме при переработке руды Сентачанского месторождения было достигнуто извлечение золота в гравииоконцентрат 52,7 %, что на 22,8 % выше, чем в 2007 г., и на 25,5 % выше, чем в 2005 г.

Хвосты гравитационного обогащений (слив ГЦ-50) направляли на классификацию до 90-92 % класса -0,074 мм с содержанием 22-30 % твердого. Слив ГЦ-50 поступал в контактный чан № 1, откуда после перемешивания с азотнокислым свинцом поступал в следующий контактный чан №1а для контактирования с бутиловым ксантогенатом, затем на I основную флотацию во флотомашину колонного типа.

Технологическая схема флотации представлена на рис. 4.35.

Концентрат колонной флотации является готовой продукцией, которая поступает на сгущение в товарный сгуститель Ц-15. Расход питания на колонную флотацию составляет 55-65 м³/ч. Подача воздуха на эжектор составлял м³/ч. Расход промышлен-

ной воды 10 м³/ч. Расход воды на эффектор 75-85 м³/ч. Высота уровня концентрата составляла 10-15 см.

Хвосты колонной флотомашины типа ФМР-10 после контактирования в контактном чане № 2 с бутиловым ксантогенатом, флотомаслом материал поступает на II основную флотацию в 5-ю камеру ФМР-10. На основной флотации установлены 4 флотокамеры.

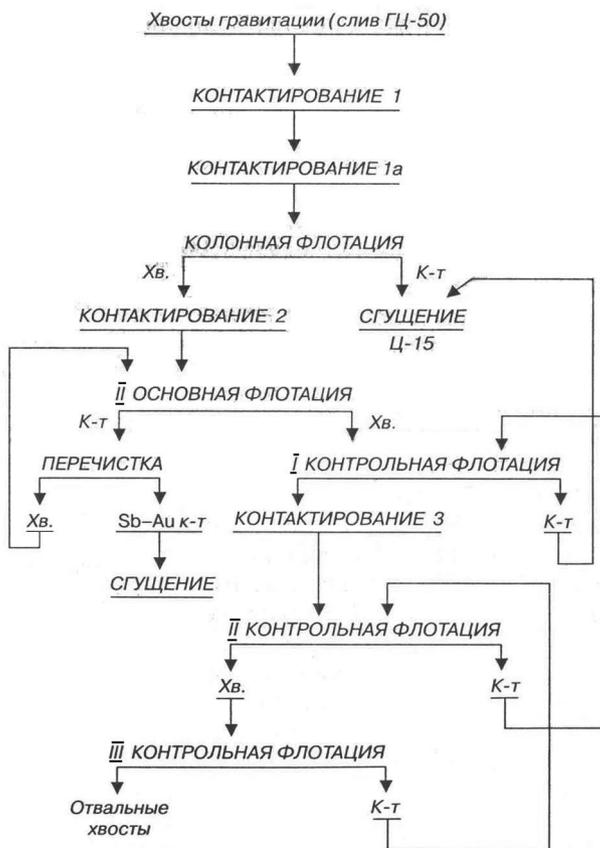


Рис. 4.35. Схема флотации минералов сурьмы на Сентачанской обогатительной фабрике

Плотность питания основной флотации – 20-28 %. Содержание класса -0,074 мм – 90-92 %. Концентрат золота после флотации направляли на перечистную операцию, конечным продуктом которой является готовая продукция, которую подавали в товарный сгуститель Ц-15. Хвосты основной флотации поступали на I контрольную флотацию из 4 камер ФМР. Концентрат I контрольной флотации возвращали на II основную флотацию в 6-ю камеру. Камерный продукт направляли на контактирование в контактный чан № 3 для обработки пульпы азотнокислым свинцом $Pb(NO_3)_2$. Затем пульпа поступала на II контрольную флотацию из 3 камер ФМР-30. Хвосты II контрольной флотации направляли на III контрольную флотацию из 5 камер. Концентрат III контрольной флотации возвращали в II контрольную флотацию. Хвосты III контрольной флотации с отвальным содержанием ценных компонентов поступали на складирование в хвостохранилище.

Полученные технологические показатели представлены в таблице.

Таблица 4.5. Технологические показатели обогащения золотосурьмяной руды Сентачанского месторождения на Сарылахской обогатительной фабрике

Год	Переработка руды, т	Содержание в руде		Содержание в хвостах		Извлечение, %		
		Sb, %	Au, г/т	Sb, %	Au, г/т	Sb	Au (флотационный к-т)	Au (гравитационный к-т)
2005	2322	28,73	42,2	4,11	17,1	92,1	49,4	27,2
2007	5128	21,99	29,6	2,65	9,8	92,0	48,2	29,9
2008	4618	20,85	31,4	31,4	9,1	92,2	27,6	52,7

Достигнуты следующие качественные показатели технологической переработки руды: 60-66 % Sb; 27,6 г/т Au; 0,1-0,2 % As (содержание в концентрате).

В связи с перераспределением количества золота в технологическом процессе извлечение золота во флотоконцентрат снизилось на 20,6 % по сравнению с извлечением золота в данный продукт в 2007 г.

В результате промышленных испытаний авторы [71] повысили извлечение сурьмы на 0,2 %, золота на 2,2 % по сравнению с результатами, достигнутыми в 2007 г.

При флотации золотосурьмяной руды были увеличены также расходы реагентов, г/т руды: с 900 до 1100 азотнокислого свинца; с 540 до 920 бутилового ксантогената калия. Было также применено флотомасло МІВС с расходом 75 г/т перерабатываемой руды; а коагулятор – полиакриламид с расходом 10 г/т руды. Плотность питания на основной флотации снижена до 24-26 % по твердому. Время флотации увеличили до 16 мин.

На основании промышленных испытаний для повышения технологических и качественных показателей обогащения был рекомендован ряд селективных реагентов. В качестве активизирующей добавки исследован $N_2H_2 \cdot 1/2H_2SO_4$. Незначительная добавка которого (8 г/т) положительно влияли на процесс флотации, снижая потери сурьмы на 0,4 %, золота на 6,6 %. При этом сокращался расход собирателя на 30 %.

Выделенные флотационные концентраты объединяли, направляли на сгущение и последующую сушку в сушильном барабане при температуре входящих газов ~ 950 °С и температуре отходящих газов 120 °С. Высушенный концентрат влажностью до 5 %, загружали в специальный контейнер и после опробования направляли потребителю.

По данным [70, 73] золото в рудных телах УКЩ распределено неравномерно. Наблюдается редкая вкрапленность зерен золота диаметром до 0,5 мм, а размер отдельных ксеноморфных (аллотриоморфных [73]) зерен золота достигает 5-6 мм в поперечнике. В целом на долю крупного золота (крупнее 0,07 мм по принятой классификации) приходится от 75 до 85 % (масс.), мелкого (0,001-0,07 мм) – составляет 15-20 %, а на тонкодисперсное (мельче 0,001 мм) – лишь 5-10 % (масс.). По данным [70], измельчение исходной руды до крупности -0,2 мм обеспечивает раскрытие свободного золота на 75-85 %.

Минеральный состав руд месторождения Клинец при учете только породообразующих основных рудных минералов и силикатов, наиболее связанные с золотом, состоят из пирротина, арсенопирита, пирита, леллингита, халькоперита, галенита, гидроксидов железа, герсдорфита, саффолита, висмутита и самородных металлов – золота, свинца, висмута и металлоидов – мышьяка, сурьмы и др. [71]. Состав и строение вышеприведенных минералов детально описано в справочнике [72].

Интересно, что самородный висмут привязан к выделениям самородного золота. Металлический висмут обрастает частицами самородного золота в виде оторочек и образуют вросстки. Иногда встречаются его включения в кварце и биотите.

Золотосодержащий самородный свинец встречается в единичных пробах в виде зерен неправильной формы, ковких, температура плавления 600 °С, после купелирования остается шарик золота [70].

Золотины вышеприведенных размеров часто встречаются в виде материалов замеченных микротрещин в жильном кварце и интенсивно прокварцованных гнейсах (метаморфических породах). Иногда чуть удлиненные мелкие золотины отмечаются в зернах кварца, полевого шпата и биотита (AlOОН) в гнейсах. Мелкие зерна золота (0,005-0,007 мм) установлены в арсенопирите в виде включения. Самородное золото и висмут фиксируются в виде отдельных колосовидных скоплений зерен в леллингите.

По результатам проведенных исследований в [70] выделяются:
– *леллингит-арсенопиритовый* комплекс, равномерно распространенный на всем протяжении рудных зон. Для него характерно мелкое золото (около 0,01 мм) с невысоким его содержанием (0,01-0,5, редко 1 г/т) и хорошая корреляция между Au и As;

– *арсенопирит-пирротинный* комплекс выделяется на всем протяжении рудных зон, генетически связан с леллингит-арсенопиритовым комплексом. Размер золотины 0,1-0,5 мм, содержание золота 0,3-5,0 г/т;

– *пирит-халькоперитовый* минеральный комплекс – крупное, видимое невооруженным глазом золото (крупнее 1 мм).

Встречается содержание золота >5 г/т и до $\times 100$ г/т (в желтовато-зеленоватых сыпучках);

– *олигоклаз* составляет 5-15 % рудного тела, обычно он имеет зеленоватый оттенок;

– *амфиболы* составляют около 3 % руды, представлены во вмещающих гнейсах преимущественно куммингтонитом – минералом-амфиболом $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_7[\text{OH}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$ [72].

В жильном кварце встречается роговая обманка. Биотит и менее распространенный флогопит составляют 15-25 % руды, размеры чешуй от 3 до 15 мм.

Изложенные выше результаты исследования вещественного состава руд месторождения Клинцы сведены в табл. 4.6. Гранулометрические характеристики и минеральный состав исходной руды, измельченной до $-3,0 + 0$ мм также приведены в табл. 4.6. Как видно, при измельчении золотосодержащей руды до $-0,125+0,071$ извлечение золота составляет $\eta = 93,2$ % [71].

Для определения технологии переработки руды, кроме представления о крупности вкрапленности основных рудных и нерудных минералов, необходимо знать степень раскрытия этих минералов при измельчении. Здесь же приведена характеристика тяжелых ($\delta < 2,8$ г/см³) фракций, выделенных из различных классов крупности этой пробы.

Данные анализа на раскрытие породных и рудных минералов, приведенные в табл. 4.5 показывают, что при крупности измельчения до $-3+0$ мм полностью отсутствуют сростки рудных минералов с нерудными. Установленные агрегаты породных минералов: кварца с полевыми шпатами (Кв + Пшп) и полевых шпатов с биотитом и хлоритом (ПШП + Биот + хлорит) – не требуют дополнительного измельчения и раскрытия для выделения их в отвальные хвосты. Анализ классов крупности на раскрытие (проба измельчалась до крупности $-3+0$ мм) показал, что халькопирит прослеживается в крупности $-0,125+0,01$ мм, пирротин в крупности $-0,16+0,01$ мм, арсенопирит в крупности $-0,25+0,01$ мм, т.е. по характеру раскрытия основные минералы месторождения Клинцы близки к раскрытию рудных минералов в россыпях.

**Таблица 4.6 Характеристика рудных минеральных комплексов
месторождения Клиницы [71]**

Минеральный комплекс	Минералы комплекса	Крупность зерен, мм	Свойства минералов		Характеристика золотая
			плотность, г/см ³	твердость по шкале Мооса	
Пирит-халькоперитовый	Пирит-халькоперитовый Пирит	0,08-1,0; 1,0	4,9-5,2	6,5	1 мм при β-Au 5-100 г/т
	Халькопирит	-1,0+0,02	4,2	4,0-4,5	то же
Арсенопирит-пирротинный	Арсенопирит	мелкая сыпь, игольчатые выделения	4,2	5,5-6,0	0,005-0,15 мм, β-Au 5-15 г/т
	Пирротин	-1,0+0,02	4,6	3,5-4,5	то же
Леллингит-арсенопиритовый	Леллингит	—	7,06-7,32	Хрупкий	-0,01 мм, β-Au 0,01-1,0 г/т
	Пирротин	—	6,07-6,18	5,56	то же
Золото в рудном теле	Ксеноморфные зерна золота	0,5-6,0	19	Ковкое	75-85 % (масс.) Au 0,07 мм
	Мелкое золото	0,01-0,07	—	—	15-20 % (масс.)
	Тонкодисперсное золото	0,001	—	—	5-10 % (масс.)
Золото во вмещающих породах	Микротрещины в жильном кварце и прокварцованных гнейсах, полевых шпатах и биотите в гнейсах	0,03	—	—	0,13 г/т

Из данных института «Механобрчермет», приведенных в табл. 4.8 видно, что из золоторудного продукта крупностью - 1,0+0,02 мм в тяжелой жидкости с плотностью $\delta > 3,2$ г/см³ можно выделить 2,2 % продукта с содержанием золота 180 г/т. Причем в легкой фракции с $\delta < 3,2$ г/см³ (выход 87,7 %) в классе крупности -1,0+0,5 мм содержится золота 2,7 г/т; в -0,5+0,16 мм – 1,3 г/т; в -0,16+0,071 мм – 1,5 г/т; в -0,071+0,04 мм – 0,7 г/т; в -0,04+0,02 мм – 0,5 г/т.

Приведенные выше данные иллюстрируют теоретическую возможность выделения товарного концентрата из исходной

Таблица 4.7. Гранулометрическая характеристика и минеральный состав исходной руды, дробленной до -3,0+0 мм [71]

Крупность, мм	Выход, %	Золото, г/т	Извлечение Au, %	Кв+ Пшп, %	Биот+ хлорит, %	Халькоперит, %	Пирротин,	Арсенопирит, %	Гнейс+Кв+ Пшп+Биот, %	Сросстки Кв, Пшп, Биот	Золотинки
-3,0+1	35,0	4,0	19,6	28	ЕЗ	–	–	–	72	–	–
-1,0+0,5	19,3	6,2	16,8	35	7	–	–	–	58	–	–
-0,5+0,25	20,9	14,1	41	52	23	–	–	–	–	25	–
-0,25+0,16	6,6	6,9	6,4	65	30	–	–	ЕЗ	–	5	1
-0,16+0,125	7,4	5,7	5,9	68	32	–	ЕЗ	ЕЗ	–	–	–
-0,125+0,071	3,6	5,7	2,9	65	35	ЕЗ	ЕЗ	ЕЗ	–	–	1
-0,071+0,04	1,5	7,3	1,5	62	38	ЕЗ	ЕЗ	ЕЗ	–	–	1
-0,04+0,02	3,8	5,1	2,7	770	30	ЕЗ	ЕЗ	ЕЗ	–	–	–
-0,02+0,01	1,0	6,8	0,9	72	28	ЕЗ	ЕЗ	–	–	–	–
-0,01+0,005	0,3	6,8	0,9	84	16	–	–	–	–	–	–
-0,005	0,6	6,9	0,8	91	9	–	–	ЕЗ	–	–	–
Всего	100,0	7,1	100,0	43,9	13,9	ЕЗ	ЕЗ	ЕЗ	336,6	5,6	ЕЗ

Примечание. ЕЗ – единичные знаки.

Таблица 4.8. Результаты анализа пробы крупностью -1,0+0 мм в тяжелых жидкостях м анализ фракций на раскрытие минералов [71]

Классы крупности, мм/выход классов, %	Выход тяжелой/ легкой фракции, %	β -Au в тяжелой/ легкой фракции, г/т	Извлечение Au в тяжелую/легкую фрак- цию, %	Минеральные зерна и агрегаты, %						
				Кв+Пшп	Пшп+ Биот+хлорит	CuFeS ₂	FeS	FeAsS+ FeAs ₂	гидроксиды железа	$\Sigma_{\text{эф}}/\Sigma_{\text{эф}}$
-1,0+ 0,5/8,2	0,13/ 7,25	283/ 2,7	5,3/2,7	3/40	6/60	5/0	5/0	3/0	78/0	100/ 100
-0,5 +0,16/56,5	1,4/ 50,7	200,2/ 1,3	40,0/9,3	5/90	0/10	23/0	21/0	16/0	35/0	100/ 100
-0,16 +0,071/20,1	0,21/ 18,4	167/ 1,5	9,5/3,9	2/95	0/5	30/0	15,0	20/0	33/0	100/ 100
-0,071 +0,04/1,8	0,05/ 1,64	145/ 0,7	1,0/0,2	3/98	35/2	20/0	17/0	0/0	25/0	100/ 100
-0,04 +0,02/2,2	0,4/ 9,7	141/ 0,5	8,3/0,7	15/ 100	E3	25/0	20/0	20/0	20/0	100/ 100
Всего тяжелой фракции	2,19	189,92	58,58	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	—
Всего проме- жуточной фракции	7,9	15,46	16,77	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	—
Всего легкой фракции	87,7	1,35	16,77	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	—
В том числе фракции беднее 0,6 г/т	11,34	0,56	0,9	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	—
Класс - 0,02+0 мм	2,4	230,61	7,98	A/н	A/н	A/н	A/н	A/н	A/н	—
Исходная проба	100,0	7,1	100,0	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	H/o	100

Примечание. H/o – не обнаружено сростков рудных минералов с нерудными; A/н – анализ не проводился.

**Таблица 4.9. Результаты фазового анализа исходной руды
(-0,2+0 мм) [71]**

Формы нахождения золота	Распределение золота по формам нахождения		Ожидаемое извлечение золота, %
	г/т	%	
Свободное с чистой поверхностью	5,62	79,15	$\times 0,94 = 74,4$
Свободное в пленках	0,36	5,07	$\times 0,84 = 4,25$
В сростках	0,15	2,12	$\times 0,90 = 1,90$
Связанное с оксидами и карбонатами	0,70	9,86	$\times 0,89 = 8,78$
Связанное с сульфидами и арсенидами	0,14	1,97	$\times 0,91 = 1,79$
Связанное с породой	0,13	1,83	$\times 0,905 = 0,09$
Всего	7,10	100,0	91,21

пробы в крупности -0,1+0 мм, а из оставшегося после этой операции обедненного продукта возможность выделить не менее 11 % отвальных хвостов с содержанием золота 0,56 г/т.

Подтверждением и уточнением характеристик, приведенных в табл. 4.6-4.8, являются результаты фазового анализа исходной руды, измельченной до крупности -0,2+0 мм.

В таблицах 4.8 и 4.9 показаны величины извлечения разных форм нахождения золота как в реальных условиях лабораторного анализа, так и ожидаемые в условиях промышленной переработки руды с учетом поправочных коэффициентов, принятых для промышленных условий.

При условии измельчения руды до конечной крупности -0,2+0 мм ожидаемое извлечение может составить в промышленных условиях около 91 %, что весьма рентабельно.

Экспериментально установлено, что при измельчении руды месторождения Клиницы до крупности -3+0 мм образуются минеральные комплексы, состоящие из агрегатов сульфидов с золотом, свободного золота, и свободных сульфидных минера-

лов, а также из сростков нерудных минералов типа Кв+Пшп+Биот.

Причем, из-за отсутствия сростков рудных минералов с нерудными при крупности -3+0 мм позволяет приравнивать их технологические свойства руды месторождения Клинец к россыпям.

Рассмотрены гравитационные методы переработки золото- и серебросодержащих руд с получением золото- и серебросодержащих концентратов. Изучены закономерности гравитационного обогащения частиц золота, образующих в процессе механической обработки золото- и серебросодержащих руд механически прочные агрегаты с зернами порообразующих сульфидных минералов. При гравитационной обработке золото- и серебросодержащих руд образуются мили-, микро- и наноразмерные частицы золота и серебра. Выход гравитационных концентратов золота и сопутствующего серебра после измельчения на валковых дробилках высокого давления (ВДВД) на обогатительных фабриках и золото- и сереброизвлекательных заводах составляет 0,25 – 3 % и выше, что равно извлечению 80-98 % от исходных золота и серебра в руде.

Извлечение золота и серебра из измельченных руд осуществляют с помощью гравиконцентраторов «Нельсон» (компания Knelson Separstors, Канада), которые сочетают с гидроциклонами. Исследования закономерностей гидродинамики центробежного процесса гравиконцентратора показали, что эффективность разделения тонких частиц золота и минералов значительно повышается, что позволяет обогащать шламистые и тонкоизмельченные руды с фактором разделения (K_p), равным $K_p = g \cdot n^2 / 900$, который зависит от радиуса ротора g и числа оборотов в квадрате (n^2). Высокий удельный вес золота (10,3 г/см³) широко используется при гравитационном извлечении золота крупностью от 5 мм до 5 мкм с помощью гравиконцентраторов модели «Нельсон». Извлечение золота в концентрат составляет 80-85 %, серебра – 74,9-78,8 %. На обогатительной фабрике Мужиевского золотополиметаллического комбината «Укрполиметалл» при гравитационном обогащении с использованием

концентратора «Нельсон» был получен 10-15 % концентрат золота с серебром для прямой плавки с извлечением золота 78-80 %. Выплавленные из концентрата слитки содержали около 80 % золота и около 20 % серебра.

Следует отметить, что эффективность разделения тонких частиц золота и других металлов и минералов в гравитационных полях уменьшается также, как и в любых других разделительных системах, что затрудняет обогащение по золоту многих золото-содержащих систем. Поэтому разделительный эффект гравиконцентратора «Нельсон» остается низким. Этим объясняется непрерывный поток новых типов конусообразных, чашеобразных и цилиндрических вращающихся устройств, которых насчитывается уже более 25-ти, и которые имеют тоже множество своих недостатков (см. рис. 4.14-4.23).

Для устранения типичных недостатков гравиконцентраторов типа Khnelson (Нельсон) Козиным К.Л. под руководством автора данной книги разработана новая оригинальная конструкция центробежного гравиконцентратора, обладающего рядом преимуществ по отношению к гравиконцентратору Khnelson, а также к другим известным конструкциям.

В технологической инструкции предлагаемого авторами гравиконцентратора отмечены шесть основных отличий. Так, вращающееся тело гравиконцентратора имеет форму цилиндра с рифлями, глубина которых возрастает по длине снизу вверх — для увеличения разделительной способности. Профилировка рифлей гравиконцентратора выполнена конусообразно с определенным углом наклона — для более эффективной реализации отсадочных процессов. Для более полного извлечения тонкого золота цилиндр гравиконцентратора снабжен лопастями, повышающими эффективность разгона пульпы до рабочих угловых скоростей ротора. Уменьшение плотности пульпы в пристаночном объеме рифлей за счет создания в объеме, ограниченном рифлями, псевдожиженного слоя с помощью пузырьков воздуха приводит к увеличению эффекта разделения. Кроме того, воздух для псевдооживления пульп подается в пристаночный объем рифлей в пульсирующем режиме с числом импульсов 50-

2000 мин⁻¹ и предусмотрена регулировка амплитуды пульсаций воздуха для псевдооживления пульпы.

Приведенные конструкционные особенности были реализованы К.Л. Козиным в новой оригинальной конструкции центробежного гравиконцентратора, создание которого стало возможным только на основе глубокого понимания поведения частиц рассыпного мелкого и тонкого золота в условиях гравитационных (центробежных) полей. Этому также способствовало проведенное математическое моделирование общих физических процессов, протекающих в конструкциях гравиконцентраторов различных схем при гравитационном извлечении золота, эффективность которого зависит от природы минералов руды, степени измельчения, т.е. условий ее обработки обеспечивающего получение золота в зависимости от природы руды и условий ее обработки.

ГЕОТЕХНОЛОГИИ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

5.1. Кучное выщелачивание золотосодержащих руд

Интенсивно развивающаяся мировая тенденция снижения качества минерально-сырьевой базы золота [1-3], серебра [4-7], платины [8-10], палладия [11-13] и платиноидов [14-16] вынуждает добывающую промышленность благородных металлов использовать и разрабатывать новые высокорентабельные технологии извлечения драгоценных металлов из новых нетрадиционных видов минерального сырья благородных металлов [17-20]. Такой универсальной технологией является метод кучного выщелачивания (КВ), получивший широкое распространение в 80-х гг. XX века и позволивший ряду экономически развитых стран – США, Австралия, Канада – и развивающихся – Мексика, Чили, Бразилия – в 1,5-2,0 раза увеличить добычу золота. В настоящее время примерно половина мировой добычи золота приходится на технологию КВ.

Использование технологии КВ позволяет вовлекать в эксплуатацию не только средние и крупные месторождения бедных, убогих и забалансовых руд, вскрышные породы, техногенное золотосодержащее сырье – текущие и лежалые хвосты обогащения руд цветных и драгоценных металлов, но и небольшие по запасам месторождения (от нескольких десятков килограммов до 1-2 т), часто расположенные в малоосвоенных районах.

Технологические схемы КВ относительно просты и малозатратны в сравнении с применяемыми на золотоизвлекательных фабриках (ЗИФ). Техничко-экономическая оценка КВ показывает, что капитальные затраты на строительство установок не превышают 20-25 % затрат на строительство ЗИФ, работающих по полному силовому процессу, а эксплуатационные расходы составляют 35-40 % затрат при использовании традиционного процесса планирования.

Технология КВ, несмотря на большой объем исследований, выполненных в бывшем СССР, долго не была востребована из-за преобладавшего вплоть до начала 90-х гг. простого и выгодного способа добычи золота из аллювиальных россыпей.

Ускоренному внедрению технологии КВ способствовали экономические реформы 90-х гг. В условиях рыночной экономики, когда цена на золото, энергоносители, материалы и оборудование приблизилась к мировым, добыча золота из россыпей с низким содержанием металла и расположенных в географически отдаленных и труднодоступных местах, стала невыгодной, что сказалось сразу же на росте цен. Добывающие предприятия, в первую очередь старательские артели, в ряде случаев вынуждены были переориентироваться с обработки россыпных месторождений на добычу коренного золота и обратились к кучному выщелачиванию как к самому простому и дешевому способу получения золота из руд.

Первые промышленные установки КВ были созданы старательскими артелями. «Старательский» способ добычи наложил определенный отпечаток на масштабность первых предприятий, сезонность их работы и выбор технологических схем извлечения драгоценного металла.

Первые две установки КВ были запущены на Урале и на отвалах ЗИФ ОАС «Южуралзолото» (ООО «Колорадо», 1993 г.) и в Хакасии на Майском месторождении (старательская артель «Саяны», позднее ЗДК «Золотая Звезда», 1994 г.).

В 2000 г. в России насчитывалось 10 действующих установок КВ, с помощью которых обрабатывалось 11 месторождений рудного и техногенного золотосодержащего сырья (рис. 5.1). К 2003 г. общая численность установок КВ возросла до 20 (рис. 5.2).

Наглядно рост добычи золота во многих странах мира виден из данных, приведенных на рис. 5.2. Интенсивный рост добычи золота отмечается в США, Австралии, Канаде, Китае, России, Японии, Италии (рис. 5.2, а), а также в Филиппинах, Бразилии, Папуа-Новой Гвинее, Перу, Чили, Гане, Венесуэле и др. (рис. 5.2, б) [4]. Как видно, 80-е годы XX столетия — годы освоения метода КВ золота характеризуются скачкообразным увеличени-



Рис. 5.1. Месторождения золота, эксплуатируемые и намечаемые к эксплуатации с применением КВ [2]. Месторождения с действующими установками КВ: ○ – техногенные, ● – рудные, △ – строящиеся. Месторождения со строящимися и проектируемыми установками КВ (с вводом в эксплуатацию в 2001-2003 гг.).

ем его добычи практически во всех странах мира. Исключение составляет ЮАР, которая хотя и использует метод КВ для извлечения золота из россыпей и техногенного сырья, но основное количество золота добывает из коренных руд на больших глубинах (1-4 км).

Основными конкурирующими направлениями в технологии рудоподготовки на рубеже XX-XXI веков остаются стадияльное дробление и измельчение стальной средой, а также рудное самоизмельчение. Первое, классическое направление было ведущим в проектах фабрик 50-70-х годов, когда в мире один за другим вводили в эксплуатацию горно-обоганительные фабрики и комбинаты мощностью 35-100 млн.т/сутки [21-23].

Некоторые из них приведены в табл. 5.1. Эти фабрики были оснащены мощным дробильно-измельчительным оборудованием: дробилками саймонс, гидрокон, диаметром 2135 или 3000 мм и шаровыми мельницами объемом 100-140 м³.

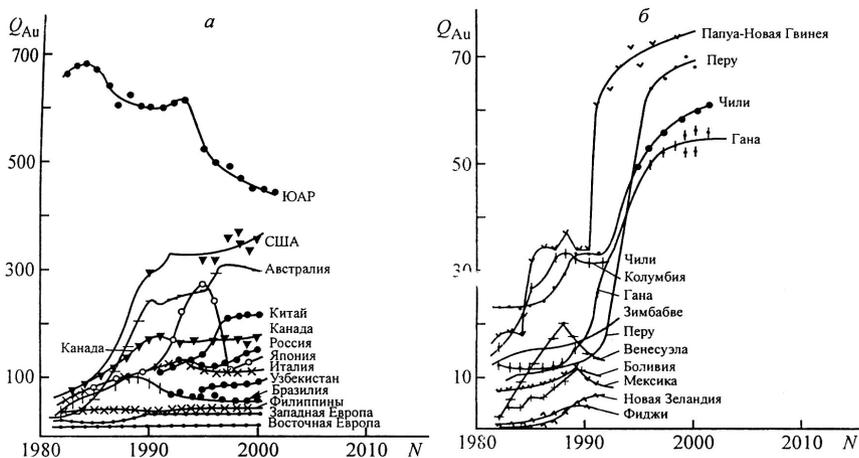


Рис. 5.2. Добыча золота Q_{Au} (т/год) в ряде стран мира (а, б).
 N – годы; то же для рис. 5.3.

Таблица 5.1. Циклы рудоподготовки новейших зарубежных обогатительных фабрик

Показатели	Фабрики				
	Грасберг (Индонезия) [14]	Робинсон (США) [15]	Канделярия (Чили) [16], [17]	Хартлей Платина (Зимбабве) [19]	Тамбо (Чили) [20]
1	2	3	4	5	6
Год пуска в эксплуатацию	1989	1995	1995	1996	1995
Производительность, $\frac{млнт}{год}$ $\frac{т}{сут}$	$\frac{19,6}{58000}$	$\frac{13,6}{40000}$	$\frac{10,1}{28000}$	$\frac{2,16}{6500}$	$\frac{2,16}{6500}$
Тип руды	Cu–Au–Ag	Cu–Au	Cu–Au	Pt–Ni–Rh–Au	Au–Cu–Ag
Крупность измельчения, % класса - 74 мкм	Н.д.	Н.д.	65	85	Н.д.
Основное измельчительное оборудование					
Цикл полусамои измельчения					
Размеры мельниц, $D \times L$, м	10,4×5,2	9,76×4,3	11,0×4,6	8,5×Н.д.	8,54×3,66

1	2	3	4	5	6
Число мельниц	1	1	1	2	1
Установленная мощность на мельницу, кВт	10300	7500	12000	4500	4100
Удельная установленная мощность на 1 т руды, кВт·ч/т	4,4	4,5	9,5	Н.д.	Н.д.
Шаровая загрузка, %	До 20	8-10	8-10		
Коэффициент использования оборудования, %	93	93	91,4	93	Н.д.
Додраблывание крупных фракций	Нет	Есть	Есть	Нет	Есть
Цикл шарового измельчения					
Размеры мельниц, D×L, м	6,1×9,3	6,1×9,3	6,1×9,15	5,5×9,1	4,73×7,32
Число мельниц	2	2	2	2	1
Установленная мощность на мельницу, кВт	6340	6500	5600	Н.д.	2610
Удельная установленная мощность на 1 т руды, кВт·ч/т	5,28	7,8	8,9		9,8
Суммарная установленная мощность, кВт	23280	20450	23150	—	6710
Суммарная удельная установленная мощность на 1 т вновь образованно расчетного класса, кВт·ч/т	Н.д.	Н.д.	34,0	Н.д.	Н.д.
Соотношение мощностей по циклам	1:1,2	1:1,74	1:0,94	Н.д.	1:0,64

Одновременно примерно с середины 70-х годов начинает «пробивать» себе дорогу процесс рудного самоизмельчения. За рубежом с использованием новой комбинированной технологии рудоподготовки были построены золотоизвлекательные

комбинаты: Мурунтау, в Грансберге, Робинсон, золото-серебро, палладий, платина, платиноиды [21-23].

В целом в мире, как видно из рис. 5.3, начиная с 1980 г. наблюдается линейный рост добычи золота.

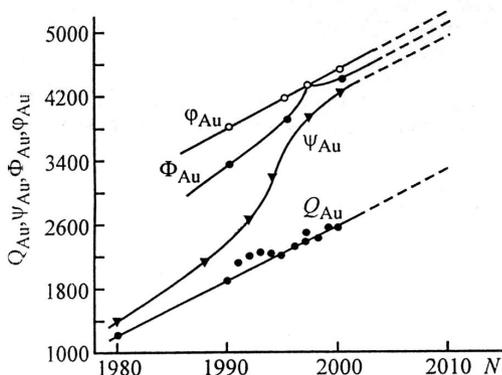


Рис. 5.3. Добыча Q_{Au} , потребление Ψ_{Au} , предложение Φ_{Au} и спрос ϕ_{Au} (т/год) золота в мире.

Расчет показывает, что в 2010 г в мире добыча золота составила 3320 ± 20 т·год⁻¹. Рост добычи золота, серебра, платины и платиноидов приводит к увеличению спроса на золото и других драгоценных металлов и их потребление. Соответственно с ростом добычи растет потребление золота, предложение и спрос на него [35], отстает от спроса на золото. Последнее с учетом высокой капиталоемкости золота закономерно.

Анализ используемых технологий для добычи золота показывает, что основной вклад в расширение добычи вносит кучное выщелачивание. Технологический процесс КВ золота из золото-содержащих руд начал разрабатываться во второй половине 60-х годов XX века Горным бюро США. Развитию и быстрому освоению новой технологии КВ золота и серебра из бедных руд в промышленности США способствовала разработанная специальная программа Горного бюро США, обеспеченная определенными государственными льготами, вплоть до разумного налогообложения.

В США уже к началу 80-тых годов имелось 110 установок КВ производительностью от 100 тыс. до 3,5 млн. т горной массы в

год для извлечения золота и серебра [33, 36-39]. Непрерывное увеличение годовой добычи золота в США и многих других странах (рис. 5.2) обусловлено вовлечением в эксплуатацию забалансовых руд и извлечением из них золота и серебра методом кучного цианидного выщелачивания. Освоение метода кучного выщелачивания позволило некоторым странам резко увеличить производство золота. Как видно из рис. 5.2, а, за период с 1975 по 1992 г добыча золота в Канаде выросла в 3, в США – в 10, а в Австралии в 15 раз [9]. В наши дни в США технологию кучного выщелачивания золота и других благородных металлов применяют более, чем на 150 предприятиях, причем некоторые из них обладают производительностью КВ достигающей 20-30 млн.т горной массы в год. Метод КВ в зависимости от природы минерального состава золотосодержащих руд и концентратов позволяет извлекать от 42 до 90 % золота и перерабатывать сотни тысяч и даже миллионы тонн сырья в краткие сроки и поэтому интенсивно развивается [1-41].

Метод КВ заключается в следующем. Определенное количество (сотни тысяч тонн и более) руды, проницаемой для реагента-растворителя (обычно щелочных растворов цианидов), измельченной до частиц $d \leq 20$ мм, располагают на бетонной (или любой другой, например из глины, глины и пустой породы и др.) площадке-основании с заданным наклоном (иногда двухсторонним) толщиной 0,5-1,0 м. Схематическое устройство установок кучного выщелачивания показано на рис. 5.4. Такие устройства сооружаются на горизонтальных площадях (рис. 5.4, а) или на местности со сложным рельефом – глинистыми или скальными стенками и поддоном, непроницаемыми для водных растворов (рис. 5.4, б). Для обеспечения стока растворов цианидов площадка-основание имеет уклон 2-7 ° в сторону сборников продуктивных растворов. При сооружении установки КВ площадку-основание располагают на бетонном или утрамбованном глиняном основании, на котором размещают гидроизоляционный слой от грунтовых вод с помощью 2-3 слоев цельносварных полиэтиленовых пленок с поднятыми бортами, буферный песчано-гравийный слой толщиной 0,25-0,30 м. Суммарная мощ-

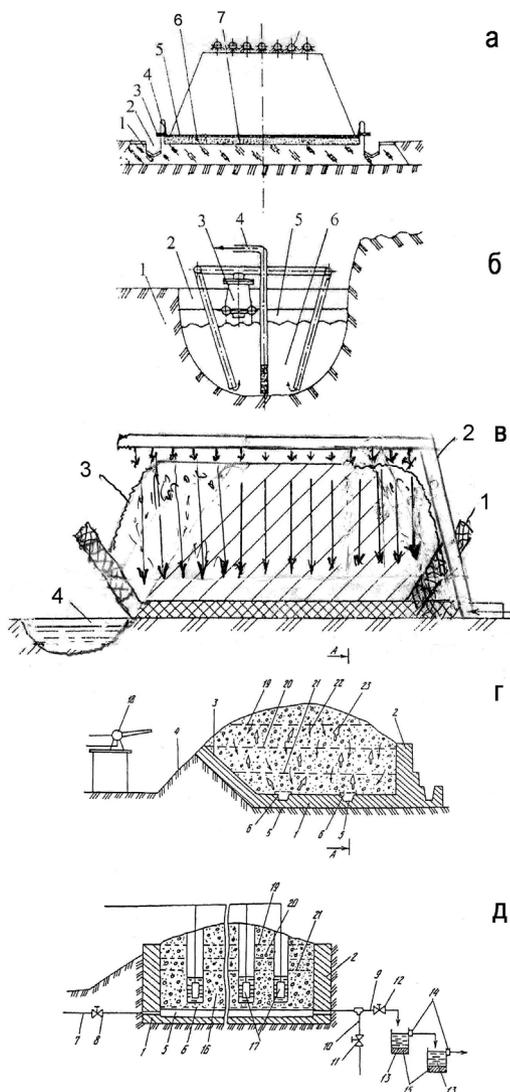


Рис. 5.4. Схемы устройства формирования массивов золотосодержащих материалов на горизонтальных площадках-основаниях (а) и местности со сложным рельефом (б).

а) 1 – фундамент площадки-основания, 2 – дренажная траншея с водопроницаемым покрытием, 3 – отводные трубы выщелачиваемого и продуктивного растворов, 4 – берма (0,6-0,8 м), 5 – асфальтное покрытие 0,1-0,2 м, 6 – буферный слой (песок толщиной 0,25-0,30 м), 7 – цельносварная полиэтиленовая или полихлорвиниловая пленка ($\delta = 5-40$ мм); 8 – оросительная система выщелачиваемым раствором.

б) 1 – естественное основание; 2 – овраг или горная расселина, 3 – устройство для подачи выщелачивающего раствора; 4 – отводная труба, 5 – выщелачивающий раствор, 6 – золото-содержащий исходный продукт.

в) 1 – антифильтрационный слой; 2 – выщелачиваемый штабель из труднопроницаемых высокоглинистых руд; 3 – перфорированный трубопровод; 4 – растворосборник. (пруд отстойник д).

ность слоя основания зависит от составляющих его компонентов. В случае использования водонепроницаемой спрессованной «подушки» из глины и экранов из бетона и одного или двух слоев асфальтов общая мощность основания может превышать 1,2-1,5 м. Принципиальные схемы устройства площадок-оснований для сооружения куч (или штабелей) для выщелачивания золота и серебра с учетом рельефа местности для объемного выщелачивания золото- и серебросодержащих руд и материалов приведены в работе [1]. Гидронепроницаемое основание является важнейшей составляющей устройства для кучного выщелачивания, поскольку предназначено для исключения потерь выщелачивающих и продуктивных растворов. Важным элементом площадки-основания является система сбора и отвода для переработки продуктивных растворов. Руда укладывается навалом в кучу – штабель высотой 5-12 м (иногда 30 м) и протяженностью 100-1500 м.

При выщелачивании золота методом КВ поверхности массивов куч (штабелей) орошают разбрызгиванием растворов цианидов с использованием перфорированных трубопроводов, систем разбрызгивающих головок (воблеров), размещением перфорированных нагнетательных трубопроводов в массе куч и др.

Наиболее эффективным способом извлечения золота из плохопроницаемых глинистых руд является способ, представленный на рис. 5.4, в (патент Ru 2094500, Воробьев А.Е., Ануфриев А.А., Чекушина Т.В. и др.), включающий формирование антифильтрационного основания, формирование штабеля из исходного материала и выщелачивание металлов – золота и серебра путем подачи в массив штабеля раствора реагентов через перфорированный трубопровод с получением раствора, содержащего ионы указанных металлов.

Первоначально производят планировку поверхности и покрытие ее толстой многослойной полиэтиленовой пленкой 1. Затем отсыпают с помощью автосамосвалов выщелачиваемый штабель 2 из глинистых руд, с содержанием золота 1,0-2,0 г/т. Параметры штабеля составляют: длина 50 м, ширина 30 м,

высота 3–6 м. После чего формируют сеть перфорированного трубопровода 3. В трубопровод 3 подают растворы. Приготовленные на основе гипохлоритных солей (растворы способны растворять золото при любой геохимической обстановке среды в зависимости от геотехнологического сорта руд – количества карбонатов, органики или сульфидов, – можно подобрать оптимальные для выщелачивания рН и Eh растворов). Но в принципе можно использовать и др. реагенты: цианистые (работающие в щелочной среде) или тиомочевинные, тиокарбазидные (для кислых сред) соединения. Для нашего случая в связи с необходимостью создания приемлемой проницаемости рудной массы регулируют их рН, добиваясь преобладания ионов золота с наибольшей степенью окисления (его валентность бывает +1, +2, +3, +5).

На рис. 5.4, в представлен вариант схемы кучного выщелачивания труднопроницаемых глинистых руд, где цифрами обозначены: 1 – антифильтрационный слой; 2 – выщелачиваемый штабель труднопроницаемых высокоглинистых руд; 3 – перфорированный трубопровод; 4 – растворосборник.

Способ осуществляется следующим образом. Первоначально формируют антифильтрационное основание (слой) 1, на котором отсыпают штабель 2 из труднопроницаемых высокоглинистых руд. При подаче выщелачивающих растворов в трубопровод 3 с раствором окислителей происходит окисление и растворение золота, серебра и других металлов до ионов со степенью окисления Au^+ , Au^{3+} , Ag^+ и других.

Высокая степень окисления обеспечивает повышение проницаемости руд для выщелачивания растворов. Та или иная валентность ионов металлов обеспечивается различными рН, Eh растворов и т.д. Например, в хлоридных растворах основные степени окисления соединений при $\text{pH} < 8$ – Au^+ , $\text{pH} < 9$ – AuCl_4^- , при $\text{pH} 10\text{--}12$ – $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ и при $\text{pH} > 12$ – $[\text{AuCl}(\text{OH}_3)]^-$ [1–4].

После выщелачивания золотоносные растворы подают в раствороприемник, откуда направляются на сорбцию золота на углях или ионитах.

Примером конкретного выполнения способа служит кучное выщелачивание золотосодержащих руд с пониженной проницаемостью (полученных при отработке глинистых месторождений типа «кор выветривания»). После окисления золота до максимально возможной степени окисления золотосодержащие растворы собирают в растворосборнике 4, откуда направляются на извлечение золота. Предложенное техническое решения обеспечивает повышение эффективности процесса выщелачивания плохопроницаемых высокоглинистых руд.

При этом цианистые и хлоридные растворы в присутствии окислителей могут быть использованы для кучного и подземного выщелачивания золото- и серебросодержащих руд. Данный способ позволяет расширить область геотехнологии за счет переработки плохопроницаемых высокоглинистых руд.

Рассмотрим схему кюветы, состоящей из растворонепроницаемого основания 1, бортов 2, уклонов 3, бордюра 4 и дренажных каналов 5, закрытых решетками 6. (Патент Ru 2112061, Е.Г. Фонберштейн, В.К. Христов, С.П. Экомасов и др.) Каналы 5 соединены с раствороподающей магистралью 7, оборудованной задвижкой 8, и со сливными магистралями 9, 10, оборудованными задвижками 11 и 12, сливными емкостями 13, для тяжелых взвесей 15, сливными патрубками 14, рудной массой 16, загружаемой в кювету 1, вибраторами 17, гидромониторами 18.

На рис. 5.4 д той же кюветы пунктирными линиями 19, 20 и 21 показаны границы слоев рудной массы. Стрелками 22 показаны фильтрационные потоки воды, а стрелками 23 – аэрирующие рудную массу потоки воздуха.

В качестве примера рассмотрим реализацию предлагаемого способа отработки техногенных золотосодержащих россыпей технологического цикла переработки и обезвреживания хвостов. Данное сырье представлено хорошо промытым от глинистых частиц песчано-гравийно-галечным материалом класса – 100 мм с содержанием золота – 0,3 г/м³.

В рассматриваемом случае кювета имела длину 30 м, ширину 30 м и высоту 2,7 м. Процесс отработки начинали с загрузки в кювету предварительно пропущенной через грохот рудной

массы класса — 30. Затем поверхность рудной массы равномерно поливают водой с помощью гидромониторов 18 (рис. 5.4,г). Интенсивность подачи воды устанавливают наибольшей, при которой вода не переливается через борта 2 и уклоны 3 кюветы.

Проходя через рудную массу, потоки 22 омывают ее куски и переносят мелкие частицы рудной массы, в том числе и золота, в придонную часть кюветы. Далее вода собирается в дренажные каналы 5, закрытые решетками 6, и отводится по сливной магистрали 9. При этом задвижка 11 закрыта, а задвижка 12 открыта. Вода вместе с содержащимися в ней взвешьями попадает в емкости 13. Скорость потока в емкостях падает и тяжелые взвеси, в которых содержится золото, осаждаются на дне емкости, образуя слой 15. При большом количестве мелкого золота может быть использован каскад последовательно соединенных сливными патрубками 14 емкостей 13. Из последней емкости 13 вода отводится в отстойник.

Осадок 15, накопленный в емкостях 13, один раз в несколько циклов или после каждого цикла, в зависимости от количества в нем золота, обезвоживают и выщелачивают.

После окончания полива поверхности и удаления из рудной массы несвязанной воды проводят опробования, определяют границу 19, отделяющую слой рудной массы, не содержащей золота (выше границы), и придонный слой, содержащий золото. Определяют пористость рудной массы в придонном слое. Затем закрывают задвижки 11, 12, открывают задвижку 8 и по раствороподающей магистрали 7 в кювету подают раствор реагентов-растворителей золота, объем которого принимают равным объему пор рудной массы в придонном слое. Так при объеме рудной массы в придонном слое, равной 70 % объем всей рудной массы в кювете, и величине ее общей пористости, равной 0,55, потребуется 730 м³ раствора, что на 315 м³ меньше объема пор во всей рудной массе. После насыщения рудной массы в придонном слое раствором реагента-растворителя его выдерживают в течение времени, необходимого для перевода золота в жидкую фазу. Затем открывают задвижку 11 и продуктивный раствор золота выпускают по сливной магистрали 10 на

сорбцию. Следует отметить, что уменьшение объема раствора реагентов обеспечивает повышение концентрации ионов золота в продуктивном растворе и эффективность работы сорбционных колонн.

После выпуска из кюветы продуктивного раствора производят отмывку выщелоченной рудной массы водой. Затем обезвреживают с добавкой раствора железного купороса.

По окончании обезвреживания рудной массы ее выгружают, а кювету заполняют исходным сырьем, и цикл повторяется снова. Причем, объем слоя рудной массы, содержащего золото, может быть существенно уменьшен, а концентрация золота в нем увеличена. Для этого после прекращения подачи воды на поверхность рудной массы и определения положения границы 19 производят уборку слоя рудной массы, расположенного выше этой границы. Затем вновь подают воду на обнажившуюся поверхность. При этом в первоначальный момент повышается эффективность переноса золота в придонную часть. С увеличением толщины промытого слоя рудной массы скорость переноса золота вниз снижается. Тогда цикл повторяют. А именно: определяют границу 20, отделяющую слой рудной массы, содержащей золото. Убирают слой, не содержащий золота. Вновь подают воду на поверхность рудной массы. При этом золото опускается еще ниже. Определяют границу 21, отделяющую слои рудной массы, содержащий и не содержащий золото. И так далее. Количество циклов определяют из экономической целесообразности. Учитывая, что при этом режиме значительная часть рудной массы из кюветы удаляется, первоначально в кювету может быть загружено до 3000 м³ рудной массы примерно 10500 т руды. В результате повышается пропускная способность кюветы.

Для того чтобы скорость переноса частиц золота не снижалась с увеличением толщины слоя промытой рудной массы, процесс переноса частиц могут активизировать путем аэрирования рудной массы или силовыми воздействиями, например, вибрационными или импульсивными устройствами.

Аэрирование может быть осуществлено также путем подачи сжатого воздуха через воздушные коллекторы б, расположенные

в дренажных каналах 5. Поднимаясь вверх, воздух перемещает частицы рудной массы. При этом осаждение золота интенсифицируется, то есть при прочих равных условиях аэрирование позволяет уменьшить толщину слоя рудной массы, содержащей золото, формируемого за один цикл промывки водой.

Такой же результат может быть получен при активации силовыми воздействиями, например, вибрационными. Для этого в рудной массе при ее загрузке в кювету или через специально сформированные колодцы размещают вибраторы 16. Иницируемые ими вибрационные колебания кусков рудной массы способствуют интенсивному перемещению водой золота на большую глубину, т.е. получению богатого концентрата золота.

В результате активации или применения циклической подачи воды на поверхность рудной массы или в объем ее с уборкой ее слоев, не содержащих золота, после каждого цикла подачи воды золото концентрируется в слое, объем которого составляет 20-25 % от объема исходной рудной массы, загруженной в кювету.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет сократить на 20-70 % удельные затраты на реагенты, улучшить работу сорбционных колонн, повысить производительность за счет увеличения пропускной способности кюветы. В результате повышается экономическая эффективность отработки техногенных золотосодержащих россыпей.

Геотехнологии извлечения золота включают технологии кучного и подземного выщелачивания. Метод кучного выщелачивания (КВ) используется в различных вариантах: на площадках, в колоннах, ямах и др. Метод подземного выщелачивания (ПВ) также разнообразен по техническому исполнению, подразделяясь на шахтное ПВ и скважинное ПВ. Гидрометаллургические технологии используют процессы автоклавного и обычного гидрометаллургического выщелачивания в аппаратах различных конструкций путем цианирования, гидрохлорирования, хлорирования, бромирования, иодирования, обработки тиомочевой, адсорбции твексами и углем, амальгамирования, экстракции и др. В настоящее время самым прогрессивным методом является кучное выщелачивание золотосодержащих руд.

Метод кучного выщелачивания (КВ) относится к геотехнологическим методам переработки золотосодержащих, бедных или забалансовых по золоту руд, а также хвостов золоторудных обогатительных фабрик [1]. В качестве растворителей золота обычно используют в огромных объемах щелочные растворы цианидов [1, 2], что приводит к возникновению целого ряда проблем в области охраны природы. Исходя из принципов защиты окружающей среды [3], метод КВ в цианидном варианте небезопасно использовать в странах с плодородными землями и с высокой плотностью населения. Поэтому важнейшей проблемой метода КВ является разработка альтернативных растворителей золота [5].

При КВ золота особое внимание уделяется учету природных и геотехнологических факторов – отсутствию разломов, плотности поверхностного слоя земли, наличию глиняных пластов, отсутствию в рудах соединений таких элементов, как мышьяк, селен, кадмий, таллий, свинец и др. Важнейшей особенностью метода КВ является возможность выщелачивания как небольших объемов золотосодержащих руд и концентратов (десятки и тысячи тонн), так и огромных массивов техногенного золотосодержащего сырья (десятки и сотни миллионов тонн) [1-3]. В настоящее время метод КВ золота является самым рентабельным методом выщелачивания бедных золотосодержащих руд. Однако, несмотря на высокую экономическую эффективность метода КВ золота, как ни парадоксально, вопросам охраны природы золотодобывающих регионов не уделяется должного внимания [1].

Общей тенденцией в развитии золотодобывающей промышленности в мире всегда являлось стремление все большего вовлечения в промышленное производство бедных и трудноподдающихся переработке, так называемых упорных руд, окисленных и сульфидных, труднообогатимых руд и др. Легкообогащаемые золотосодержащие руды (окремненные и известковые осадочные породы, гидротермальные породы, кварциты, кварцево-пириты, песчаные доломиты, сланцы кварцевых и вулканических пород) которые перерабатываются с

помощью гравитационных и флотационных методов обогащения. Руды такого же типа, но с низким содержанием золота (0,2-1,8 г/т), а также хвосты обогатительных фабрик с малым содержанием золота вплоть до 0,15-0,20 г/т Au перерабатываются методом кучного выщелачивания. Простота аппаратурного оформления технологического процесса, низкие капитальные затраты и эксплуатационные расходы, составляющие соответственно 25 % и 35-40 % от затрат переработки золотосодержащего рудного сырья по обычной технологии, позволяют извлекать золото, серебро, платиноиды, а также цветные и редкие металлы из бедных, нерентабельных для других технологий, забалансовых руд (0,2-0,6 г/т Au). В США уже к началу 80-тых годов имелось 110 установок кучного выщелачивания производительностью от 100 тыс. т до 3,5 млн. т горной массы в год для извлечения золота и серебра [1, 2, 25-39]. Освоение технологий кучного выщелачивания часто с применением цианидов привело к непрерывному увеличению годовой добычи золота в США, Китае, Австралии и во многих других странах, что обусловлено вовлечением в эксплуатацию забалансовых руд и извлечением из них золота и серебра. Освоение метода кучного выщелачивания позволило некоторым странам резко увеличить производство золота. Так, за период с 1975 г по 1992 г добыча золота в Канаде выросла в 3 раза, в США — в 10, а в Австралии в 15 раз [39]. В наши дни в США КВ применяют более чем на 150 предприятиях, причем некоторые из них обладают производительностью КВ 20-30 млн. т горной массы в год. Технологии кучного извлечения золота в России (месторождение Майское, Васильковское, отвалы эфелей золотоизвлекательных фабрик АООТ «Южуралзолото» и др.), в Казахстане (месторождение Жана и месторождения Мукурской зоны и др.), в Узбекистане (месторождение Мурунтау) испытывали и осваивали в промышленных масштабах в начале 90-х—2010 годов [1, 40, 41]. Процесс кучного выщелачивания в зависимости от минерального состава золотосодержащих руд и концентратов позволяет извлекать от 42 до 90 % золота и перерабатывать от сотен тысяч до миллионов тонн сырья в краткие сроки и поэтому интенсивно развива-

ется [33]. В ЮАР и США, многие годы занимающих первое и второе место по производству золота в мире, доля налогов в стоимости золота составляет соответственно лишь 31 и 20 %, в то время как в России этот показатель достигает 60 %, что не стимулирует развитие и освоение новых технологий в золотодобыче [25]. Налоговому законодательству Украины в области стимулирования производства золота предстоит еще определиться.

Метод кучного выщелачивания с применением цианидов заключается в следующем. Сотни тысяч тонн измельченной до кусков ≤ 20 мм руды, проницаемой для реагента-растворителя, располагают на бетонном горизонтальном основании рис. 5.1, а, в овраге с естественным основанием из горной водонепроницаемой породы (рис. 5.1, б) в бетонных чашах продолговатой (рис. 5.1, в, г, д) формы. А также на наклонном (иногда двустороннем наклонном) бетонном или любом другом искусственно созданном основании, например, из глины, глины и пустой породы с добавкой цемента и др. толщиной 0,5-1,0 м гидроизолированной от грунтовых вод с помощью 2-3 слоев цельносварной полиэтиленовой пленки, асфальтного покрытия толщиной от 100-1500 мм или полихлорвиниловой футеровки с поднятыми бортами. Руда укладывается навалом в кучу – штабель высотой 5-12 м (иногда 30 м) и протяженностью 100-1500 м. Для улучшения проницаемости куч и увеличения скорости выщелачивания и степени извлечения золота и серебра руду окомковывают, путем обработки со связующим в грануляторе. В качестве связующего используют портландцемент в соотношении к руде 5:1000, замешанный на 1 % растворе цианистого калия и едкого натра [1, 2, 33, 37] и растворителя (обычно используют цианидный раствор [1, 2, 35-40]. Оптимальное значение pH раствора, равное 10-10,5, регулируется добавками CaCO_3 , а концентрация ионов CN^- регулируется с помощью NaCN до $\text{C}_{\text{NC}^-} = 200$ частей на млн. Расход NaCN составляет 0,33 кг/т. Общая площадь куч составляет 150-200 тыс. м². При предварительном окомковании руды скорость выщелачивания возрастает в 6000 раз. При этом время выщелачивания сокращается с 2 мес.,

до 3 недель, а извлечение возрастает с 35-40 % до 90 % [1, 18]. При хорошей проницаемости рудного материала растворами реагентов (цианидов, тиомочевины, растворенного хлора, брома, иода и др.) и равномерном орошении плотность орошения поддерживается на уровне 10-14 л/(м²·ч), а при слабой проницаемости – 6-8 л/(м²·ч). Обогащенный золотом цианидный раствор направляется в пруд-отстойник по желобу. Осаждение металлов (ионов золота и серебра) из полученного раствора осуществляется сорбцией на активированном угле, ионообменных смолах или цементацией цинковой пылью, гранулами, стружкой.

На рис. 5.5 приведена упрощенная схема организации производства золота методом КВ на СП «Зарафшан-Ньюмонт» [11]. Основные затраты при извлечении золота выщелачиванием забалансных руд (1,4 г Au на 1 т) месторождения Мурунтау (Узбекистан) методом КВ относятся к рудоподготовке. Рудную массу подвергают четырехстадийному измельчению до получения 94 % частиц руды крупностью 3,25 мм. Далее измельченную рудную массу гранулируют путем добавления цемента, извести и воды. В процессе грануляции происходит совместное связывание более крупных и пылевидных частиц в гранулы, что улучшает проницаемость выщелачивающего раствора через слой руды. Известь в процессе грануляции расходуется на повышение pH цианидного раствора выщелачивания. Проектная мощность кучи КВ 80 м (8 слоев высотой по 10 м каждый). Из рис. 5.5 видно, что на сам процесс КВ приходится небольшое число технологических операций. В целом методом КВ активно перерабатываются руды с содержанием золота 0,5-3,0 г·т⁻¹ и хвосты обогатительных фабрик ($\geq 0,35$ г·т⁻¹).

Количество извлекаемого золота при КВ связано с количеством перерабатываемого золотосодержащего материала. Концентрация Au (I), извлекаемого из продуктивных растворов, зависит от ряда факторов: – проницаемости реагента в выщелачиваемый материал, его пористости, состава реагента-растворителя, структуры выщелачиваемых рудных материалов (золотосодержащие минералы и пористые рудные тела, изрезанные трещинами, и др.), формы нахождения в них золота

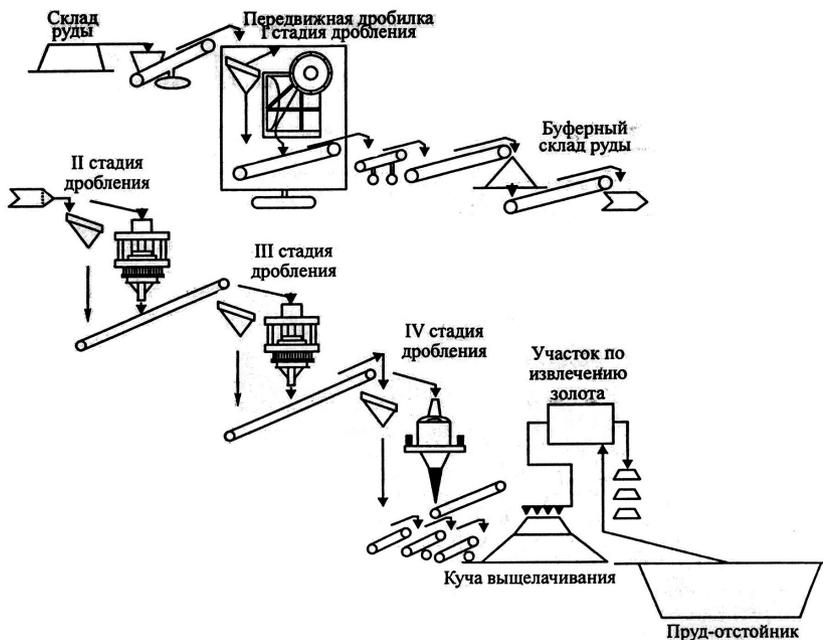


Рис. 5.5. Упрощенная схема организации производства СП «Зарафшан-Ньюмонт» [43], дополненная автором прудом-отстойником.

(свободное, связанное, дисперсное и др.), длины пути фильтрации. Обычно проницаемость рудного материала и хвостов составляет $0,5-10 \text{ см}^{-1}$. Допустимая минимальная проницаемость равна $0,5-1,5 \text{ см}^{-1}$. Процесс окомкования осуществляют в специальных грануляторах или на транспортере, подающем приготовленную смесь на вершину конуса. Грануляция осуществляется при скатывании рудного материала со связующим по наклонным стенкам конуса. При этом пористость достигает 15-30 %.

В основном в качестве растворов-реагентов для выщелачивания золота используют щелочные растворы NaCN , хотя проводятся интенсивные поиски альтернативных реагентов-растворителей золота из руд, отвечающих требованиям «зеленой» химии, позволяющей создавать золотодобывающие производ-

ства, которые не оказывали бы неблагоприятного влияния на окружающую среду.

Цианиды. Принципиальная технологическая схема кучного выщелачивания золота с применением цианидов (рис. 5.6) [1] охватывает полный цикл процесса кучного выщелачивания – подготовку руды, включающую дробление, введение гранулирующей добавки (в основном портландцемента), агломерацию, выщелачивание щелочными цианидными растворами NaCN 1,2-1,5 г·л⁻¹ при pH 10-11,5 (расход NaOH составляет 2,2-2,5 кг на 1 т руды) и последующую переработку полученных растворов [12]. Оптимальное значение pH раствора, равное 11-11,5, регулируется добавками CaO , NaOH [или Ca(OH)_2], [1, 37-39]. Расход реагентов составляет (кг·т⁻¹): NaCN – 0,3-1,5, NaOH – 0,15-3,0, CaO – 2 [1, 2, 4-8, 12, 13]. Расход реагентов и материалов на агломерацию составляет (кг·т⁻¹): цемента – 10-15 NaCN – 0,5-3,0, CaO – 1,3; H_2O – 12-14 % [1]. Полученные окатыши размером 15-30 мм направляют на КВ. Общая площадь куч при КВ составляет до 200 тыс. м². Выщелачивание золота и серебра проводят по стандартной схеме на площадке КВ с применением реагентов-растворителей в системе орошения, сбора и отвода получаемого продуктивного раствора.

Далее следуют сорбционные (на ионообменных смолах или активированных углях) выделения металлов, сопровождающиеся регенерацией адсорбентов и получением элюата с выделением катодного осадка, содержащего золото и серебро. Извлекают золото из элюатов также путем цементации на электроотрицательных металлах. Технологический процесс выщелачивания золота включает стадии подготовки растворов-реагентов для выщелачивания и технологических промплощадок для переработанной горной массы с отправкой ее на утилизацию.

Скорость растворения золота, время его выщелачивания из рудного материала зависят от структуры руды, определяющей его проницаемость, пористость, и состава реагента-растворителя.

Время выщелачивания зависит также от массы рудного материала и формы нахождения в нем золота (связанное или свободное золото, крупнокристаллическое или дисперсное) и может

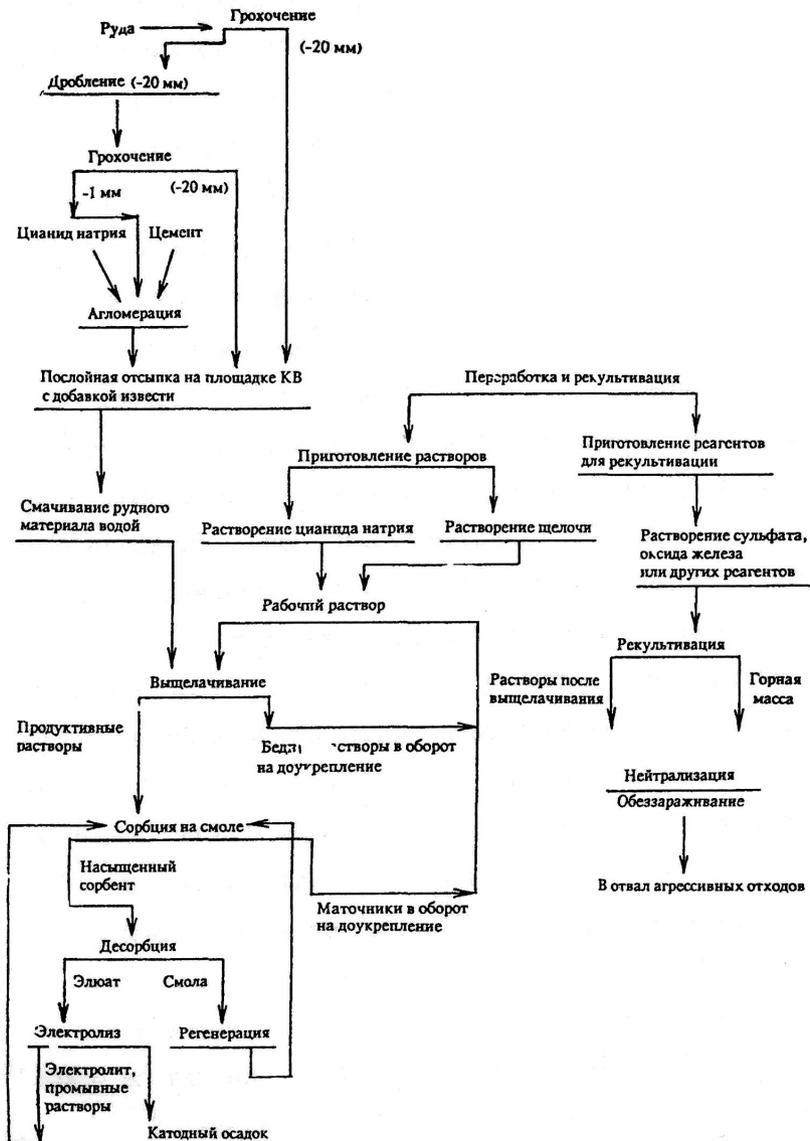


Рис. 5.6. Принципиальная технологическая схема кучного выщелачивания золота с применением цианидов [1, 33].

составлять от недель до года. При предварительном окомковании руды скорость кучного выщелачивания обычно возрастает [1]. При равномерном орошении кучи реагентом-растворителем плотность орошения поддерживается на уровне 10-15, а при слабой проницаемости – 6-8 л·м⁻²·ч⁻¹.

Калькуляция затрат (долл. США/т руды) на кучное выщелачивание 30 тыс. т условной золотосодержащей руды с циклом выщелачивания 30 суток приведена ниже [1, 33]:

Подготовка ложа – 0,80

Дробление и окуксовывание – 1,85

Укладка руды – 0,50

Реагенты – 0,75

Обслуживание процесса – 0,85

Десорбция золота и генерация угля – 0,12

Прочие расходы – 0,50

Всего – 5,75.

Эти данные показывают, что себестоимость золота даже при 75 % извлечении и содержании его в исходной руде 1,5 г/т составит 5,11 долл./г.

По [36, 42] эксплуатационные расходы на 1 т руды, содержащей 5,14 г Au/т руды, составляют \$5,81, в то время как эксплуатационные расходы, затрачиваемые на 1 т руды для фабрики производительностью 500 т/сут, работающей по цианисто-фильтрационной схеме, равны \$9,03. Капитальные затраты на процесс кучного выщелачивания составляют \$5,225 млн., а капитальные затраты для фабрики с производительностью 500 т/сут (для обеспечения того же объема переработанной руды), работающей по цианисто-фильтрационной технологии составляют \$8,3 млн. Следовательно, капитальные затраты на организацию кучного выщелачивания составляют 20-25 %, а эксплуатационные - 35-40 % от затрат на традиционный цианистый процесс. Очевидно, что с увеличением объемов перерабатываемой руды или иного другого золотосодержащего сырья удельные капитальные затраты и себестоимость выщелачивания уменьшаются. Так, при единовременном кучном выщелачивании 500 тыс. т руды стоимость подготовки площадки-

ложа составляет 5,55 \$/т руды, а укладка руды в кучу — 0,1\$/т. Эксплуатационные затраты зависят от природы выщелачиваемой руды, применяемых реагентов, содержания золота и серебра в руде и продолжительности выщелачивания. Примерная стоимость составляет 0,5 \$/т. Целесообразно перерабатывать руды с содержанием глины не более 30-35 %, поскольку при высоте штабеля 2,5-3,0 м при увеличении содержания глинистых минералов с 15 до 60 % скорость фильтрации уменьшалась в 60 раз [38]. Более дешевый метод устройства площадок для кучного выщелачивания разработан АО «Иргиредмет». Площадку кучного выщелачивания многоразового пользования формируют с уклоном 3-5° на глиняной «подошве» — экране толщиной 50 см. На глину укладывается 1-2 слоя полимерной пленки толщиной не менее 0,8 мм. На пленку укладывается слой выщелачиваемого зернистого золотосодержащего материала толщиной 2-4 м. С боков оборудуют откосы или ограждают кучу деревянными стенками. На рис. 5.7 приведена схема цепи аппаратов кучного выщелачивания зернистых золотосодержащих материалов на площадке с гидроизоляцией из глины по [1, 35]. Это идеальная установка для опытно-промышленных испытаний применимости кучного выщелачивания для извлечения золота из тех или иных золотосодержащих руд и получения объективных данных для проектирования промышленных предприятий. Параметры и методология проведения работ КВ золота из руд согласуются с данными работы [55].

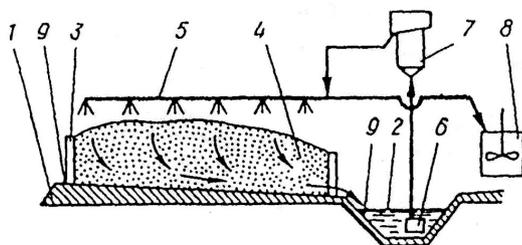


Рис. 5.7. Схематическое расположение цепи аппаратов кучного выщелачивания [55]: 1 — глиняный экран; 2 — емкость богатых растворов; 3 — стенка штабеля; 4 — штабель; 5 — оросительная система;

6 — насос; 7 — цементатор; 8 — чан обезвреживания стоков; 9 — полимерная пленка.

Выщелачиванию цианированием подвергали золотосодержащие концентраты, представленные в основном кварцем, зернами граната, пирита, реже арсенопирита, халькопирита и вмещающих горных пород. Золото находилось большей частью в виде свободного золота с размером частиц – 0,2 мм и частично было ассоциировано с кварцем и сульфидами. Содержание золота в исходном продукте колебалось в пределах 60, 80 г/т, что отвечает 1,929-2,572 унций золота/т. При установившейся цене золота в 2011 г, равной 1730\$/унция и переработке 1 тонны экономический эффект составит $\text{Эк} = \{(1,929 \div 2,572) \times 1730\} = (3337,17 \div 4449,56) \text{ \$/т}$. При переработке за год 1 млн. т золотосодержащего продукта экономический эффект составит 3,337÷4,449 млрд. долл. США. Крупность материала – 95 % класса – 4 мм, массовая доля 0,074 мм составляла 5 %. Фильтруемость такого золотосодержащего материала была хорошей. При высоте 3 м площадь, занимаемая штабелем составляла всего 50-60 м², расход реагентов, материалов (глина, дерево, пленка) объем земляных работ (в том числе укладка штабеля и его разборка были чрезвычайно малыми. Сама организация кучного выщелачивания занимала всего несколько дней. Вследствие хорошей фильтрации золотосодержащего материала необходимая продолжительность выщелачивания составляла 1-3 недели. По мнению авторов [56] в Сибири в течение сезона (май-октябрь) установка кучного выщелачивания может легко переработать несколько тысяч тонн золотосодержащих зернистых продуктов с минимальными капитальными и эксплуатационными расходами и с получением максимальной прибыли.

Известен вариант кучного выщелачивания, который органически вписан в обычный технологический процесс извлечения золота из руд. Этот процесс содержит следующие технологические операции: дробление руды, гравитационное обогащение ее с получением гравитационных концентратов и хвостов гравитации, формирование из хвостов рудного штабеля и последующее кучное выщелачивание золота из него, как правило, цианистыми растворами [55]. При этом гравитационный концентрат под-

вергают цианированию в отдельном цикле с получением товарного золота, кеков цианирования и обеззолоченных растворов. В этом технологическом процессе хвосты гравитации и кеки цианирования гравиконцентратов направляют на формирование рудного штабеля кучного выщелачивания. Обеззолоченные растворы цианирования после коррекции направляют на орошение штабеля кучного выщелачивания.

Подобный технологический процесс кучного выщелачивания цианированием (NaCN 0,4 г/л, СаО 0,2-0,1 г/л) предварительно окомкованных со связующим окисленных руд (9,1 г Au/т) развит авторами работы [37]. Интенсивность орошения составляла 230 л/(м²·сут). Извлечение золота из руды цианированием составляло 93,4 %. Из растворов кучного выщелачивания золото извлекали бифункциональным ионитом АМ-2Б и низкоосновным анионитом. Низкоосновная смола после сорбции содержала 10÷12 мг Au/г. Десорбцию золота из насы-

Таблица 5.1. Стандартные потенциалы золота в простых и комплексобразующих водных средах [44, 45]

Полуреакция	$E_{\text{ox/red}}^0$, В	Полуреакция	$E_{\text{ox/red}}^0$, В
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0.611	$\text{AuBr}_4^- + 2e = \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	0.802
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e = \text{Au} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.153	$\text{AuBr}_4^- + 2e = \text{AuBr} + 3\text{Br}^-$	0.820
$[\text{Au}(\text{TK})]^+ + e = \text{Au}^+ + 2\text{TK}^*$	0.380	$\text{AuBr}_4^- + 3e = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.854
$\text{AuI} + e = \text{Au} + \text{I}^-$	0.530	$\text{AuCl}_4^- + 2e = \text{AuCl}_2^- + 3\text{Cl}^-$	0.926
$\text{AuI}_4^- + 2e = \text{AuI}_2^- + 2\text{I}^-$	0.550	$\text{AuBr}_2^+ + e = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.959
$\text{AuI}_4^- + 3e = \text{Au} + 4\text{I}^-$	0.560	$\text{AuCl}_4^- + 3e = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002
$\text{AuI}_2^+ + e = \text{Au} + 2\text{I}^-$	0.578	$\text{AuCl} + e = \text{Au} + \text{Cl}^-$	1.150
$[\text{AuBr}(\text{OH})]^- + e = \text{Au}^+ + \text{Br}^- + \text{O}$	0.959	$\text{AuCl}_2^+ + e = \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1.130
$\text{Au}(\text{SCN})_4^- + 3e = \text{Au} + 4\text{SCN}^-$	0.636	$\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^+$	1.401
$\text{Au}(\text{SCN})_4^- + 2e = \text{Au}(\text{CN})_4^- + 2\text{SCN}^-$	0.645	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1.498
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e = \text{Au} + 2\text{SCN}^-$	0.661	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	1.692

*TK – тиокарбамид $[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}]$.

щенного анионита проводили 15 объемами цианистого раствора (10 г/л NaOH, 1 г/л NaCN). Десорбция золота с низкоосновного анионита составила 96,9-98,6 %.

Стандартный потенциал полуреакции системы золото–дицино(1) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ анион восстанавливается до элементарного золота



как видно из данных табл. 5.1, золото в цианидном растворе имеет наиболее электроотрицательный потенциал по сравнению с другими средами, $E_{\text{Au}}^0 = -0,611$ [44, 45]. Поэтому при кучном выщелачивании цианидными растворами растворение золота может протекать в присутствии широкой гаммы окислителей – акцепторов электронов: кислорода, пероксида водорода или пероксидисульфата калия – по уравнениям [46]



В табл. 5.1, 5.2 приведены стандартные потенциалы [44, 45] ряда окислительно-восстановительных систем, перспективных для растворения (вскрытия) золота и серебра из руд, концентратов и других материалов в свете требований «зеленой» химии [24]. Здесь же приведены стандартные потенциалы (В, н.в.э.) полуреакций окислителей на основе кислорода. Однако несмотря на высокие значения потенциалов окислителей и большую разность потенциалов золота E_{Au}^0 в цианидных растворах и окислителей $E_{\text{Ox/Red}}^0$, скорость растворения золота в цианидных растворах мала. Например, константа скорости растворения золота даже в присутствии пероксида водорода составляет $k_{\text{Au}} = 27$ мкмоль·м⁻²·с⁻¹ [47], или $k_{\text{Au}} = 2,7 \cdot 10^{-11}$ моль·см⁻²·с⁻¹. Значение константы скорости растворения золота по реакции первого порядка с образованием комплекс-

Таблица 5.2. Стандартные потенциалы ряда окислительно-восстановительных систем [44, 45]

Полуреакция	$E_{\text{Ox/red}}^0$, В	Полуреакция	$E_{\text{Ox/red}}^0$, В
$\text{ФАД}^* + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{ТК}$	0,420	$\text{BrCl} + 2\text{e} = \text{Br}^- + \text{Cl}^-$	1,20
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	0,535	$2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = \text{I}_2 + 4\text{Cl}^-$	1,056
$\text{I}_3 + 2\text{e} = 3\text{I}^-$	0,536	$2\text{ICl} + 2\text{e} = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	1,19
$\text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	0,621	$2\text{ICl}_3 + 6\text{e} = \text{I}_2 + 6\text{Cl}^-$	1,28
$3\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}_3^-$	0,789	$\text{ICl}_3 + 2\text{e} = \text{ICl} + 2\text{Cl}^-$	1,31
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,987	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,630
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085	$\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NaCl} + 2\text{OH}^-$	0,890
$\text{IO}_3^- + 18\text{H}^+ + 16\text{e} = \text{I}^- + 9\text{H}_2\text{O}$	1,1539	$\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1,396
$2\text{IBr}_2 + 2\text{e} = \text{I}_2 + 4\text{Br}^-$	0,87	$\text{Cl}_3^- + 2\text{e} = 3\text{Cl}^-$	1,415
$2\text{IBr} + 2\text{e} = \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$	1,02	$\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cl}(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,330	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,596	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{BrO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,589	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$3\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}_3^-$	1,145	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	1,087	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{Br}_3^- + 2\text{e} = 3\text{Br}^-$	1,051	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HSO}_4^-$	2,123
$\text{Br}_3^- + 4\text{e} = 5\text{Br}^-$	1,145		

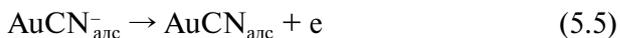
* ФАД – формамдин дисульфид – $(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_2\text{C}_2\text{S}_2$

ных ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ равно $k_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-} = 2,33 \cdot 10^{-7} \text{с}^{-1}$ при 298 К. При температурах 323, 333 и 353 К значения $k_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}$ соответственно равны $1,10 \cdot 10^{-6}$, $1,51 \cdot 10^{-6}$ и $4,7 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$ [48]. Поэтому, как видно из рис. 5.8,б, кривая 1, при выщелачивании золота цианидами даже по истечении длительного времени концентра-

ция золота(I) в продуктивном растворе достигает только 0,8-1,5 мг·л⁻¹.

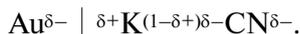
Для увеличения скорости растворения золота предложено [47] в цианидные растворы вводить ионы Tl(I). Однако, нагрузка на окружающую среду при введении таллия (I) (ПДК 0,1 мкг·л⁻¹ [19, 20]) в выщелачивающий раствор возрастает. При концентрации ионов Tl(I) 0,5 ммоль·л⁻¹ скорость растворения вращающегося дискового электрода из золота ($\omega = 400$ об·мин⁻¹) в растворе, содержащем (моль·л⁻¹): NaCN – 0/01, H₂O₂ – 0,01 – при pH 10, P_{O₂} = 0,21 атм, 25 °С возрастает с 275 до 785 мкмоль·м⁻²·с⁻¹. При растворении AuS в присутствии H₂O₂ оптимальная скорость наблюдается при pH 10,5-12,0 и концентрации H₂O₂ 0,005-0,03 моль·л⁻¹. в интервале температур 20-35 °С скорость растворения золота лимитируется кинетическими ограничениями (энергия активации E_A = 140,8 кДж·моль⁻¹), а при температуре выше 40 °С – диффузионным контролем (E_A = 4,8 кДж·моль⁻¹) [50].

Рассмотрим причины низких скоростей растворения золота и механизм растворения золота в цианидных растворах. При анодном растворении золота в цианидном растворе, содержащем 0,1 М KCN и 0,1 М KOH, на кривой i_a–E_a проявляются три отчетливых максимума при потенциалах -0,4, 0,3 и 0,6 В (отн. н.в.э.) с широкими областями пассивности, которые обусловлены пассивирующим влиянием адсорбирующихся ионов гидроксида [51, 52]. Лимитирующей стадией анодного процесса является стадия отщепления первого электрона.



от частицы AuCN_{адс}⁻, образованной при адсорбции цианид-иона на золоте. Энергия активации лимитирующей стадии составляет 93±8 кДж·моль⁻¹. В связи с тем, что потенциал нулевого заряда золота (ПНЗ) положителен и равен E_{ПНЗ Au} = 0,19±0,01 В (отн. н.в.э.) [53], его поверхность в цианидном электролите при потенциалах более отрицательных, чем ПНЗ (E⁰_{Au(CN)₂/Au⁰ = -0,61 В), заряжена отрицательно. Вследствие электростатического оттал-}

квивания отрицательных зарядов возникают затруднения для адсорбции цианидных ионов на поверхности золота. На отрицательно заряженной поверхности золота адсорбируются преимущественно положительно заряженные ионы калия K^+ , а адсорбция CN^- происходит в виде вторичного слоя по схеме



с образованием многослойной адсорбционной системы. В этой системе происходит образование адсорбционной частицы $AuCN^-_{адс}$ по обменной реакции, а затем ионизация золота по редокс-реакции $Au \rightarrow Au(I) + e$ с последующим переходом золота в малорастворимое соединение $AuCN$ (Пр $6,3 \cdot 10^{-32}$ [54]). Образование нейтрального малорастворимого соединения $AuCN$ является причиной пассивирования поверхности металлического золота. В результате возрастает омическое сопротивление на границе раздела $Au \mid AuCN$ –электролит. Нейтральная частица $AuCN$ блокирует активные центры на поверхности золота. Как следствие присоединение второго цианид-иона к частице $AuCN$ происходит по донорно-акцепторному механизму очень медленно с образованием растворимого аниона дицианоаурата (I) $[Au(CN)_2]^-$, который, обладая отрицательным зарядом, отталкивается от отрицательно заряженной поверхности золота. Поэтому скорость растворения золота в цианидных растворах очень мала.

Примером низких скоростей при цианидном выщелачивании золота методом КВ может служить переработка забалансовой руды карьера «Мурунтау» на СП «Зарафшан-Ньюмонт» [41, 49]. Для выщелачивания золота сооружают многоярусные штабели высотой 85 м [41, 49]. Выщелачивание золота проводят в течение длительного периода (до 226 сут). В этом случае изменение концентрации золота (I) в продуктивном растворе зависит от плотности орошения реагентом–растворителем и времени выщелачивания руды. Так, при выщелачивании руды в течение 0–20 сут (плотность орошения выщелачивающим цианидным раствором $15 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, концентрация золота медленно возрас-

тает до 1,3-1,4 мг·л⁻¹, а по истечении $\tau = 24-50$ сут ($x = 12$ л·ч⁻¹·м⁻²) – достигает максимума – 6-6,3 мг, Au на 1 л. Затем по истечении $\tau = 51-70$ сут при $x = 10$ л·ч⁻¹·м⁻², концентрация золота в растворе снижается до 1,9 мг·л⁻¹, и далее при $\tau = 71-100$ сут и $x = 8$ л·ч⁻¹·м⁻² – падает до 1,2 мг·л⁻¹. Если не снижать плотность орошения выщелачивающим раствором, то при $\tau = 240$ сут концентрация золота в продуктивном растворе упадет до уровня, при котором переработка растворов станет экономически нецелесообразной. Поэтому плотность орошения выбирают равной 8 л·ч⁻¹·м⁻² и ниже, с тем, чтобы концентрация золота в продуктивном растворе «поддерживалась на уровне не ниже 1,2 мг/л» [49]. В этом случае обеспечивается эффективное извлечение золота из продуктивного раствора методом [49]. Для улавливания взвесей раствор пропускают через фильтрующие элементы. Растворенный кислород удаляют вакуумной деаэрацией в двух башнях [41]. Затем в раствор вводят цинковую пыль и нитрат свинца для снижения доли паразитной реакции путем увеличения перенапряжения выделения водорода на свинце. Образовавшийся цементат отделяют в пяти фильтр-прессах, а отработанный раствор возвращают в процесс КВ. полученный осадок прокаливают в двух печах при температуре 650 °С для окисления цинка и соосаждающих при цементации золота металлов. Прокаленный осадок смешивают с флюсом на основе буры, селитры и кремнезема и плавят в дуговой плавильной печи. Сплав золота, полученный после плавки, содержит три основные примеси (%): Ag – 10; Cu – 5; Pb – 2-3, а суммарное содержание других примесей составляет 2 %. Содержание золота в черновом металле 80-81 %. После аффинажной очистки содержание золота в товарном продукте составляет 99,99 %. Выпуск золота на СП «Зарафшан-Ньюмонт» в 1997 и 1998 г составлял 13,683 и 11,724 [41], а в 1999-2001 гг. – 13,483-16,886 т·год⁻¹ [49].

Интересные результаты получены авторами работы [55] при КВ богатых по золоту зернистых лежалых промпродуктов доводки шлихообогатительной фабрики, представленных в основном кварцем, обломками вмещающих пород, пиритом,

арсенопиритом, халькоперитом. Золото в основном находилось в виде свободного (крупность – 2 мм), а также ассоциированного с кварцем и сульфидами. Содержание золота по данным пробирного анализа 60-80 г Au на 1 т. Золотосодержащий материал измельчали (95 % до класса -4 мм и 5 % до класса - 0,074 мм). Цианировали подготовленные золотосодержащие материалы при соотношении фаз ж:т = 1:2 и продолжительности выщелачивания 72 ч, а также плотности орошения 70-80 л·ч⁻¹·м⁻². Извлечение золота в продуктивные растворы немного превышало 80 %. После извлечения золота и отделения жидкой фазы от твердой в кеках оставалось 8-16 г Au на 1 т. Только при вышеприведенных условиях цианирования содержание золота в цианидных растворах выщелачивания достигало 10-100 мг·л⁻¹ [55]. Установлено, что для извлечения золота из таких богатых продуктивных растворов эффективен процесс цементации цинковой стружкой. Цементный осадок золота извлекают и после кислотной обработки для удаления цинка и некоторых примесей сплавляют в лигатурный слиток золота. Обеззолоченные растворы и промытые кеки цианировали перед их отправкой на спецхранение обезвреживали раствором гипохлорита кальция [55].

Из приведенных данных видно, что как в работах [41, 49], так и в работе [55], скорости реакции цианирования очень низкие. Однако скорость реакции цианирования, по нашему мнению, можно многократно увеличить, если изменить заряд поверхности золота. Могут адсорбироваться положительно заряженные ионы: Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Tl⁺, у которых потенциалы нулевого заряда ЕНЗ металлической фазы значительно более отрицательны по сравнению с ПНЗ золота и равны соответственно (В): E_{НЗ Pb} = -0,60, E_{НЗ Zn} = -0,60, E_{НЗ Cd} = -0,75 [20], E_{НЗ Cu} = -0,43 [26], E_{НЗ Ag} = -0,70, E_{НЗ Tl} = -0,71. При растворении золота в присутствии в растворе окислительно-восстановительных компонентов адсорбированные ионы Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Tl⁺ восстанавливаются при более положительных потенциалах (эффект недонапряжения) [57] до металла, образуя на поверхности золота положительно заряженные «островковые» наноразмерные образования. Эти островковые образования могут при-

вести к более положительному, так называемому компромиссному потенциалу поверхности золота. В результате реакционная поверхность золота приобретает более положительный потенциал, что и будет стимулировать адсорбцию цианид-ионов [38]. Как следствие скорость растворения золота по аналогии с анодным растворением золота в электролитах с добавками ионов $Tl(I)$, $Pb(II)$ и др. [51] может возрасти на несколько порядков.

Образующиеся при выщелачивании золота продуктивные растворы направляют в пруд-отстойник (см. схему на рис. 5.4, в). Из пруда-отстойника растворы, содержащие $Au(I)$ в виде аниона $[Au(CN)_2]^-$ с сопутствующим анионом серебра(1) $[Ag(CN)_2]^-$ обычно подаются в колонны, заполненные ионообменной смолой (анионитом) или активированным углем. После элюирования золота из анионита или активированного угля различными методами получают концентрированные элюаты, из которых золото извлекают обработкой цинковым порошком [41, 49] или цинковой стружкой [55] или электролизом. Авторы работы [58] считают, что при цементационном извлечении золота из цианидных растворов следует отдать предпочтение алюминию. Алюминий в отличие от цинка не образует комплексных соединений с цианид-ионами. Поэтому при цементации золота из элюатов наблюдается регенерация цианида. Из растворов ионы алюминия удаляются простым известкованием. При этом алюминий можно использовать в виде пыли, стружек, листов или сплавов с кремнием – гранул силумина Al-Si [58]. Можно извлекать золото и серебро из растворов также электролизом с волоконными графитизированными катодами с выходами по току 80-90 и 50-60 % соответственно [59]. Окупаемость затрат при промышленном осуществлении описанных процессов кучного выщелачивания, составляет от нескольких месяцев до года [50].

Технологии кучного извлечения золота в России, Казахстане и Узбекистане испытывали и осваивали в промышленных масштабах с начала 90-х годов XX в. [40, 43, 54].

Примерами использования цианидных растворов в золотодобыче стран СНГ являются месторождения Мурунтау [41] и Бесапантау [51] (Узбекистан); Васильковское [52], Пустынное,

Енбекши, Ортасой, Карьерное, Жанан [53] — (Казахстан); Майское, Кузнецкое, Лопуховское, Муртыкты, Воронцовское [54] (Россия). Сдерживающим фактором использования КВ золота при переработке золотосодержащих руд месторождений Мурунтау и Бесапантау является высокая сорбционная способность углистых сланцев этих руд, достигающая 91 % [51].

Особые трудности для добычи золота методом КВ и гравитации представляют также глинистые золотосодержащие материалы [55-57]. Глины в процессе гравитационного обогащения в мокрых средах образуют коллоидные растворы, пульпы, частицы которых сорбируют и уносят в отвалы мелкое золото, что приводит к низкому его извлечению. Применение же грануляции глинистых золотосодержащих руд значительно облегчает проницаемость выщелачивающих реагентов и повышает извлечение золота в продуктивные растворы.

Т и о к а р б а м и д ы . Весьма перспективным для выщелачивания золота с точки зрения «зеленой» химии являются тиокарбамидамы, тиосемикарбазиды, тиоцианаты, производные хлора, брома, иода и др., в которых скорости растворения золота более высокие, чем в растворах цианидов [48, 58, 59].

Одним из свойств этих реагентов-выщелачивателей золота и серебра является их способность к самопроизвольно протекающим окислительно-восстановительным реакциям с участием кислорода воздуха, воды (реакции гидролиза), биоты (растения и продукты их разложения, микроорганизмы), которые переводят отработанные реагенты в разряд кислот (H_2SO_4 , взаимодействующую с силикатами, глино-земом и пр.) с образованием нейтральных солей, микроудобрений или даже продуктов питания микроорганизмов.

Стандартный потенциал полуреакции золота в растворе, содержащем тиокарбамид $[SC(NH_2)_2, ТК]$, равен $E^0_{AuTK\frac{1}{2}} = 0,380-0,420$ В (табл. 5.1) [44]. На рис. 5.8,а приведены кинетические кривые растворения золота в растворе тиокарбамида, содержащем сульфат железа(III), состава (моль·л⁻¹): $SC(NH_2)_2 - 0,4$, $Fe_2(SO_4)_3 - 0,36$; $H_2SO_4 - 0,1$ (до pH 1,0) — при 298 и 333 К.

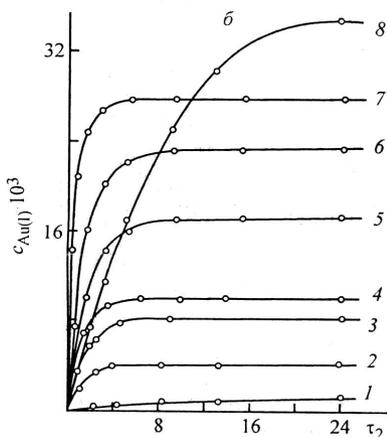
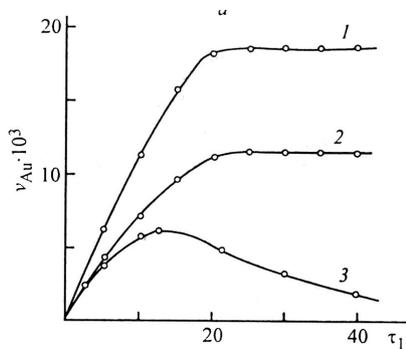


Рис. 5.8. Зависимости скорости растворения золота v_{Au} ($г \cdot см^{-2} \cdot мин^{-1}$) в растворе ТК, содержащем сульфат железа (III) (1, 2) и гипохлорит (3) (а), и концентрации ионов золота $c_{Au(I)}$ ($мг \cdot л^{-1}$) в различных растворах (б) от времени контакта τ_1 (мин); τ_2 (ч).

*Составы растворов приведены в тексте.

а) Температура (К): 1, 2 – 298; 3 – 333,

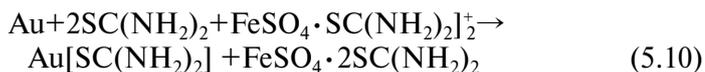
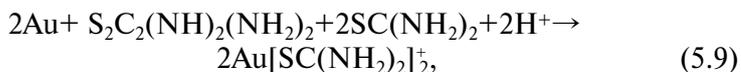
б) Раствор: 1 – щелочной цианидный; 2, 3 – иод-иодидный при рН 11,7 (2) и 10 (3); 4 – медно-тиосульфатный; 5-7 – тиокарбамидный, содержащий 0,05 (5), 0,1 (6) и 0,2 моль $\cdot л^{-1}$ ТК, 8 – гипохлоритный.

Методика снятия кинетических кривых описана в работах [48, 58, 59]. Как видно, скорость растворения металлического золота зависит от времени контакта его с раствором тиомочевины и температуры. Растворяется золото в растворах тиокарбамида по реакции первого порядка

$$c = c_{\text{макс}}(1 - e^{-k\tau}) \quad (5.6)$$

где $c_{\text{макс}}$ – предельная концентрация золота в растворе, равная $1,47 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot л^{-1}$ (28,96 мг $\cdot л^{-1}$); k – константа скорости ($с^{-1}$) растворения золота, которая составляет при 298 К $6,18 \cdot 10^{-4} с^{-1}$ [48]. Величина $k_{AuTK\frac{1}{2}}$ в 2500 раз превышает $k_{[AuTK]_2} = 2,33 \cdot 10^{-7} с^{-1}$

при данной температуре. В процессе растворения золота в растворе протекает следующая совокупность реакций:



Потенциал реакции



образования формамидин дисульфида (ФАД) равен $E_{\text{ФАД}}^0 = 0,420 \text{ В}$ (табл. 5.2) и зависит от pH, концентрации тиокарбамида в соответствии с уравнением:

$$E_p = 0.420 - 0.059\text{pH} + 0.029 \lg \left\{ \frac{[\text{S}_2\text{C}_2(\text{NH})_2(\text{NH}_2)_2]}{[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2} \right\}. \quad (5.12)$$

Скорость растворения золота в растворах тиокарбамида зависит от многих факторов – скорости образования ФАД по реакции (5.8), константа равновесия которой равна $K_p^0 = 6,7 \cdot 10^{10}$, оптимального соотношения Fe(III):ТК = 1:2, pH 0,8-1,2, температуры 5-25 °С [48]. Энергия активации реакции растворения золота в растворах ТК в присутствии комплексных ионов железа (III) с тиокарбамидом $\text{FeSO}_4 \cdot \text{SC}(\text{NH}_2)_2^+$ в интервале температур 5-25 °С равна $E_A = 13,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. скорость растворения золота в растворах ТК лимитируется диффузионным контролем, а в интервале температур 25-60 °С $E_A = 42,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ – кинетическими ограничениями. Константа равновесия реакции (5.9) равна $K_p^0 = 3,4 \cdot 10^{-13}$. Реакции (5.7), (5.8) протекают обрати-

мо, а реакции растворения золота (5.9), (5.10) – необратимо. Интересно, что стандартный потенциал золота в растворе карбамида равен 0,380 В (табл. 5.1). Стандартный редокспотенциал формамид-дисульфида $[(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_2\text{C}_2\text{S}_2]$ равен только 0,420 В (табл. 5.2). Разность стандартных потенциалов, равная 0,040 В, оказывается достаточной для протекания реакции растворения золота.

При выщелачивании руд Мужиевского месторождения в лабораторных условиях растворами ТК установлено, что концентрация золота (5.1) в продуктивном растворе зависит от концентрации ТК в растворе и при $[\text{TK}]$ 0,05, 0,1 и 0,2 моль \cdot л⁻¹ составляет соответственно 17, 22,8 и 27,5 мг \cdot л⁻¹ (рис. 5.8,б, кривые 5.5-5.7). Для руд с более богатым содержанием золота концентрация золота (I) в выщелачиваемом растворе может существенно возрасти. Равновесная концентрация золота (I) в продуктивных тиокарбамидных растворах может достигать нескольких десятков грамм в 1 л раствора. Как видно из рис. 5.8,а, кинетические кривые растворения золота (кривые 1, 2) после достижения максимальной скорости растворения становятся параллельными оси абсцисс. Это может быть обусловлено ингибированием поверхности золота как продуктами распада ТК (HS^- , S^0) вследствие реакций гидролиза и окисления



так и малорастворимыми продуктами $\{\text{AuHS}, \text{AuS}^-, [\text{Au}(\text{HS})_2]^+, [\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]_2, [\text{Au}(\text{H}_2\text{S})_2]^+, [\text{Au}(\text{H}_2\text{S})_3]^+\}$. Состав гидросульфидных комплексов золота и их растворимость в водных растворах зависят от рН раствора и температуры. Установлено, что в гидросульфидных растворах образуются следующие комплексные частицы: $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$, $[\text{Au}_2(\text{HS})_2]^2$, AuHS_2^{3-} , AuHS и AuS^- . Обработка экспериментальных данных показала, что константы

нестойкости K_n комплексных ионов $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ и $[\text{Au}_2(\text{HS})_2]^{2-}$ при различной температуре (К) соответственно равны: при 298 — $1,0 \cdot 10^{-36}$ и $4,0 \cdot 10^{-70}$, 323 — $1,2 \cdot 10^{-33}$ и $2,0 \cdot 10^{-66}$, 448 — $7,9 \cdot 10^{-24}$ и $1 \cdot 10^{-53}$, 523 — $3,2 \cdot 10^{-20}$ и $1,2 \cdot 10^{-48}$.

В процессе растворения на поверхности золота адсорбируются положительно заряженные частицы $\text{FeSO}_4 \cdot \text{SC}(\text{NH}_2)_2^+$, молекулы ТК, а также гидросульфидные комплексы с положительным зарядом $[\text{Au}(\text{H}_2\text{S})_2]^+$, $[\text{Au}(\text{H}_2\text{S})_3]^+$ и в результате многослойной адсорбции — комплексы с отрицательным зарядом $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$, $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$, AuHS_2^{3-} . Источником сульфид-ионов в растворе тиокарбамида является его гидролиз по реакции (43).

В результате обменных реакций в приповерхностном реакционном слое золота образуются малорастворимые сульфиды (Au_2S) и гидросульфиды золота (AuHS). Образование малорастворимых сульфидов при выщелачивании золота тиокарбамидными растворами является существенным недостатком этого реагента. Результаты изучения поверхностных пленок на золоте методом Оже-спектроскопии подтвердили эти выводы [58].

На рис. 5.9,а,б приведены микрофотографии адсорбционной пленки на поверхности золота, а на рис. 6,в,г — электронные Оже-спектрограммы (ЭОС). Поверхностные адсорбционные пленки получены путем растворения золотого диска в течение 200 мин в растворе тиокарбамида состава (моль·л⁻¹): $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ — 0.138, Fe (III) — 0.046 — при pH 2,0, скорости вращения $\omega = 180$ об·мин⁻¹. Из микрофотографий видно, что поверхностная пленка состоит из темных частиц ($\delta \leq 0,1$ мкм), крупных конгломератов частиц ($\delta \leq 50 \pm$ мкм) и светлых участков. Состав частиц определяли методом Оже-спектроскопии послойно, путем травления пленки ионами аргона в течение $\tau=10$ с (рис. 5.9,в) и 60 с (рис. 5.9,г). В течение 10 с поверхности образца удаляли $7,0 \pm 0,2$ (в течение τ 60 с — $40 \pm 0,5$). Общая толщина адсорбционной пленки составляла $\delta = 260 \pm 10$. Анализ методом ЭОС адсорбционной пленки показал, что в ее состав входит золото, сера, углерод и кислород. Соотношение Au:S в пленке, равное $54,5:44,7 = 1,21$ (10 с) и $65,0:35,3 = 1,84$ (60 с), свидетельствует об образовании в адсорбированной пленке гидросульфи-

дов AuHS и сульфидов Au₂S. Концентрация золота (I) в растворах тиокарбамидов при соотношении ТК/Fe(III) = 0,337:0,305 = 1,04 достигала за 170 мин 6,156 г·л⁻¹.

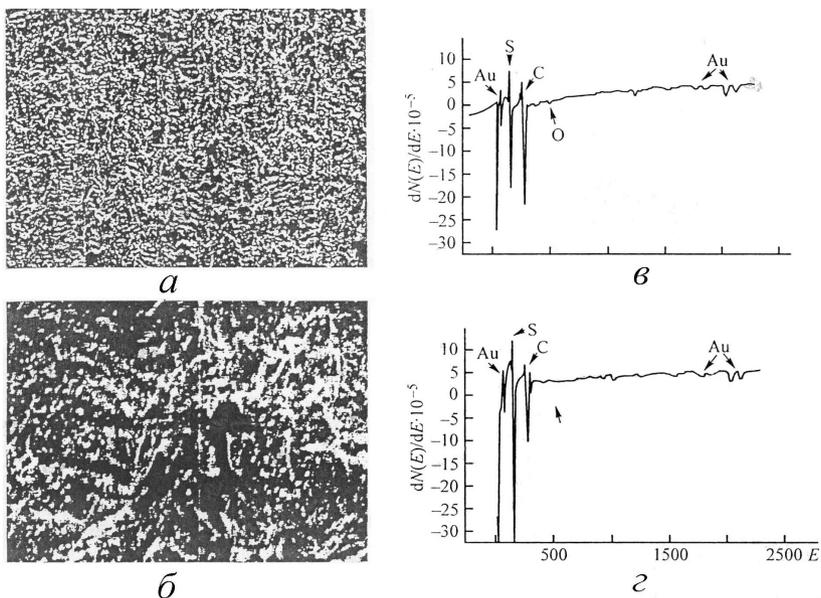
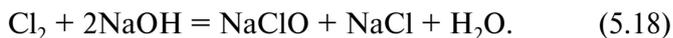


Рис. 5.9. Микрофотографии адсорбционной пленки на поверхности золота (а, б) и электронные Оже-спектрограммы (E , эВ) пленки темного (в) и светлого (г) участков. Увеличение: а – 200, б – 3000.

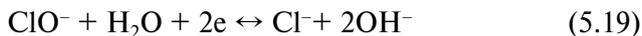
Гипохлориты. В качестве окислителей золота можно использовать гипохлориты натрия [1, 40] или кальция [41]. При контакте с водой или раствором щелочи хлор диспропорционирует в соответствии с уравнениями



Константа равновесия реакции (5.16) равна $K_p = 4,2 \cdot 10^{-4}$, а

равновесная концентрация HClO в воде при 298 К – 0,30 моль·л⁻¹ (1,06 г·л⁻¹). Растворимость хлора ($\text{Cl}_{2(\text{ag})}$) при 298 К равна 0,0921 моль·л⁻¹ (3,26 г·л⁻¹). Константа равновесия реакции растворения хлора в водных растворах $\text{Cl}_{2(\text{r})}/\text{Cl}_{2(\text{ag})} = 0,062$. В растворах хлороводородной кислоты и солей NaCl , NaClO растворимость Cl_2 значительно возрастает, благодаря образованию аниона Cl_3^- .

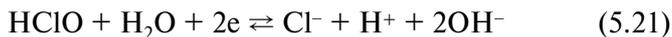
Равновесный потенциал (В) окислительно-восстановительной реакции с участием гипохлорит-иона в щелочной среде



отвечает уравнению [72]

$$E_{19} = 0.890 + (2.303RT/2F)\lg[\text{ClO}^-] - (2.303RT/2F)\lg[\text{Cl}^-] - (2.303RT/2F)\text{pH}. \quad (5.20)$$

В кислом растворе окислительно-восстановительный потенциал реакции

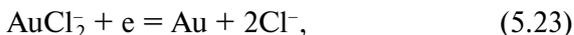


имеет более положительное значение и отвечает уравнению

$$E_{21} = 1.494 + (2.303RT/2F)\lg[\text{HClO}] - (2.303RT/2F)\lg[\text{Cl}^-] - (2.303RT/2F)\text{pH}. \quad (5.22)$$

Значение потенциала реакции (5.21) свидетельствует о высокой окислительной способности гипохлоритов.

Потенциал полуреакции металлического золота в хлоридных растворах [73]



$$E_{23} = 1.130 + (2.303RT/F)\lg[\text{AuCl}_2] - 2(2.303RT/F)\lg[\text{Cl}^-] \quad (5.24)$$

имеет более отрицательное значение по отношению к потенциалу гипохлорита в кислых средах. Разность равновесных потенциалов окислительно-восстановительной реакции растворения золота



отвечает уравнению

$$E_{25} = 0.364 + (2.303 RT/2F) \lg[\text{HClO}] - (2.303RT/F)\lg[\text{AuCl}_2^-] + 3(2.303RT/F)\lg[\text{Cl}^-] + 1.5(2.303RT/F)\text{pH}. \quad (5.26)$$

Уравнение (5.26) было использовано для расчета константы равновесия реакции (5.25) при концентрации (моль·л⁻¹): $[\text{HClO}] = 0.1$, $[\text{HCl}] = 0.3$, $[\text{AuCl}_2^-] = 0.1$. В этом случае $\Delta E_{25} = 0,346$ В и $K_p = 7,15 \cdot 10^5$. Полученное значение K_p указывает на термодинамическую возможность достаточно полного растворения золота в кислых гипохлоритных растворах.

В работе [70] предложен способ выщелачивания благородных металлов в гипохлоритно-хлоридных растворах. Рекомендован раствор состава (%): $\text{NaCl} > 3$, $\text{NaClO} < 0.3$ при рН 5-8. Однако в этой области рН гипохлориты проявляют минимальное значение окислительно-восстановительного потенциала. Поэтому в работе исследовано влияние рН (x моль НСl) на скорость растворения золота в широкой области значений кислотности. На рис. 5.10, кривая 1, приведены значения скорости растворения золота в гипохлоритно-хлоридном (6 % $\text{NaClO} + 4.7$ % NaCl) в растворе в течение 5 мин. Как видно, скорость растворения золота в области низких значений рН достигает $6,0 \cdot 10^{-3}$ г·см⁻²·мин⁻¹. При увеличении значений рН скорость растворения золота уменьшается и достигает $0,7 \cdot 10^{-3}$ г·см⁻²·мин⁻¹ в точке минимума при рН – 1,0, затем с увеличением рН скорость растворения возрастает и при рН – 0,2 в точке максимума достигает значения, равного $1,54 \cdot 10^{-3}$ г·см⁻²·мин⁻¹. При дальнейшем увеличении рН наблюдается плавное снижение скорости растворения золота до мини-

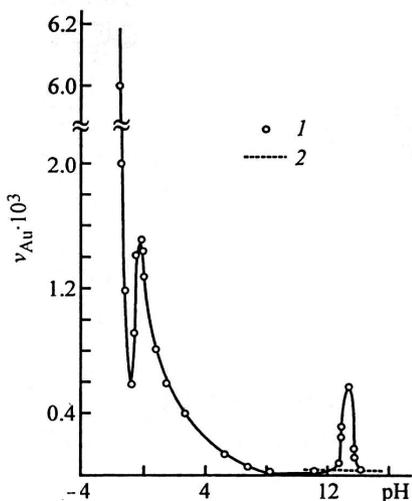


Рис. 5.10. Зависимость скорости раство-рения золота v_{Au} ($г \cdot см^{-2} \cdot мин^{-1}$) от рН при 298 К в различных растворах. Раствор: 1 – гипохлоритный, состава (%): $NaClO - 5.0$; $NaCl - 4.7$; рН 1.06; 2 – щелочной цианидный, содержащий ($г \cdot л^{-1}$): $NaCN - 10$ $г \cdot л^{-1}$, $NaOH$ до рН 12,2-14,8.

мального значения при рН 9-12, равно $(1,1-1,2) \cdot 10^{-4} г \cdot см^{-2} \cdot мин^{-1}$. В области рН = 12,5-14,5 скорость растворения золота снова возрастает и достигает максимального значения $5,6 \cdot 10^{-4} г \cdot см^{-2} \cdot мин^{-1}$ при рН 13,5.

Скорость растворения золота в гипохлоритных растворах значительно превышает скорость растворения золота в щелочных цианидных растворах (рис. 5.10, кривая 2) [71]. Скорость растворения золота в цианидных растворах зависит от концентрации кислорода в исследуемой системе. Установлено, что при концентрации кислорода в кислородно-азотной смеси, равной 11,0; 21,0 и 99,0 и рН раствора $>10,5$, скорость растворения золота v_{Au} равна $1,67 \cdot 10^{-5}$, $3,2 \cdot 10^{-5}$ и $1,3 \cdot 10^{-4} г \cdot см^{-2} \cdot мин^{-1}$ соответственно.

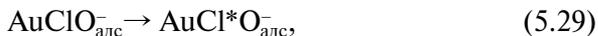
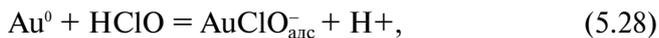
Скорость растворения золота линейно зависит от концентрации $NaClO$. Кривые зависимости $v_{Au} - [NaClO]$ при различных рН проходят веерообразно, пересекаясь на оси ординат в одной точке и описываются линейным уравнением в зависимости от значений рН раствора определенными значениями углового коэффициента:

$$v_{Au} = -0,12 + \psi[NaClO], \quad (5.27)$$

где ψ – угловые коэффициенты для гипохлоритных растворов с рН 1,06, 4,15 и 6,65, соответственно равные 0,267; 0,1067 и 0,025 г·см⁻²·мин⁻¹.

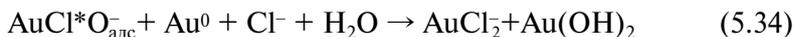
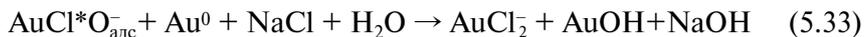
Эти данные показывают, что при увеличении рН раствора с 1,06 до 6,65 значение углового коэффициента уменьшается более, чем на порядок. При концентрации NaClO в растворе, равной 6,0 %, NaCl – 4,7 % и уменьшение рН раствора от 6,65 до 1,06 скорость растворения золота возрастает в 26,7 раза. Сопоставление скоростей растворения золота v_{Au} в растворах ТК и гипохлорита приведено на рис. 5.9,а. Как видно, в гипохлоритном растворе состава (%): NaClO – 5,0; NaCl – 3,8; HCl – 0,1 м.; рН 1,08-1,12 при температуре 298 К (рис. 5.10,а, кривая 3) при τ 20 и 40 мин v_{Au} в 2,2 и 6,3 раза ниже, чем в растворе тиокарбамида (рис. 5.10,а, кривая 2, состав раствора приведен выше). Снижение скорости растворения золота в растворах гипохлорита обусловлено, как будет показано ниже, ингибированием реакционной поверхности золота продуктами реакции.

В гипохлоритных растворах поверхность золота при $E_{НЗ}$ заряжена положительно. Поэтому на поверхности золота адсорбируются гипохлоритные ионы (адсорбирующийся на активном центре гипохлорит-ион захватывает не менее двух атомов золота), которые вступают во внутримолекулярные окислительно-восстановительное взаимодействие с атомами золота на поверхности в соответствии с уравнениями



с образованием интермедиата $AuCl^*O_{алс}^-$ с нулевым зарядом атома хлора ($Cl^* = Cl^0$) вследствие последовательного переноса электрона при ионизации 1-го атома золота на положительно (1+) заряженный атом хлора [по уравнению (5.29)], а затем при ионизации 2-го атома золота и присоединения электрона к ней-

тральному атому хлора (Cl*) по уравнению (5.30). При высоких концентрациях лигандов (например, хлоридных ионов из NaCl, HCl) в растворах образуются отрицательно заряженные комплексные ионы AuCl₂⁻, Au(OH)₂⁻, AuCl(OH)⁻ в соответствии с уравнениями:

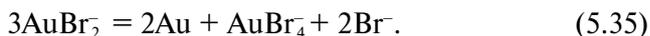


Комплексные ионы адсорбируются на положительно заряженные поверхности золота и образуют адсорбционные слои. Это приводит к снижению скорости растворения вследствие ингибирования поверхности. Монохлорид золота AuCl малорастворим в водных растворах. Величина произведения растворимости PrAuCl в воде равна $1,8 \cdot 10^{-12}$ [74, 75]. Отсюда расчетная концентрация золота (I) в насыщенном водном растворе соответствует $1,34 \cdot 10^{-6}$ М [0,26 мг Au (I) в 1 л]. В избытке хлоридов AuCl образует комплекс AuCl₂⁻, обладающий более высокой растворимостью по сравнению с монохлоридом золота. В исследованных нами гипохлоритно-хлоридных растворах концентрация NaCl была близка к 1 М. Очевидно, вследствие комплексообразования монохлорида золота с хлоридными ионами гипохлоритно-хлоридного раствора концентрация золота (I) в выщелачивающем растворе, как видно из рис. 5,б, кривая 8, составляла 35,3 мг Au(I)/л.

Рассчитанные из полученных экспериментальных данных константы скорости $k_{\text{AuCl}_2^-}$ растворения золота в гипохлоритно-хлоридном растворе (5,3 % NaClO + 0.1 М HCl + 4.06 % NaCl) при 277, 289 и 304 К соответственно равны: 0,0790, 0,2695 и 0,4030 с⁻¹. Константа скорости растворения золота в щелочных цианидных растворах с образованием комплексных ионов

$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, меньше $k_{\text{Au}}[\text{AuCl}_2^-]$ при 304 К в $1,73 \cdot 10^6$ раза ($k_{\text{Au}}[\text{AuCl}_2^-] = 2,33 \cdot 10^{-7} \text{с}^{-1}$ при 298 К). Рассчитанная из температурной зависимости полученных констант скорости (277–304 К) $\lg k_{\text{Au}} - 1/T$ энергия активации E_A оказалась равной $53,43 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это значение E_A свидетельствует о кинетическом контроле скорости растворения золота в гипохлоритно-хлоридном растворе. Преодолеть кинетические ограничения можно повысив температуру, концентрацию хлоридов в гипохлоритном растворе и устранив диффузионные ограничения доставки реагентов к золоту. Кроме того, можно избежать и торможения растворения золота гипохлоритным раствором из-за образования адсорбционных слоев из продуктов реакции, если проводить этот процесс при низких значениях рН растворов, содержащих хлориды.

Б р о м - б р о м и д ы . С бромид-ионами золото(I, III) образует бинарные (AuBr , AuBr_3) и комплексные соединения ($\text{M}[\text{AuBr}_2]$, $\text{M}[\text{AuBr}_4]$). В водных растворах бромид золота (I) диспропорционирует по реакции



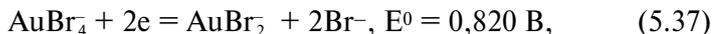
Константа равновесия реакции диспропорционирования (ДПП)

$$K_{\text{ДПП}} = [\text{AuBr}_4^-] \cdot [\text{Br}^-]^2 / [\text{AuBr}_2^-]^3 \quad (5.36)$$

при ионной силе $\mu = 1,0$ составляет $(6,5-8,1) \cdot 10^4$ (298 К) [75, 76] и $1,4 \cdot 10^4$ (323 К) [76]. Константа равновесия обратной реакции – реакции диспропорционирования – $K_{\text{РПП}} = 1/K_{\text{ДПП}} = 1,54 \cdot 10^{-3}$ (298 К) [77].

Диспропорционирование AuBr_2^- сопровождается изменением свободной энергии Гиббса, $\Delta G^0 = -28,87 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, энтальпии $\Delta H = -61,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [76] и энтропии $\Delta S^0 = -90,79 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Произведение растворимости AuBr и AuBr_3 в воде равно $5,0 \cdot 10^{-17}$ и $4,0 \cdot 10^{-36}$ соответственно. По данным [78] произведение растворимости монобромиды золота (I)

$\text{Pr}_{\text{AuBr}} = 7,9 \cdot 10^{-17}$, а константа устойчивости AuBr_2^- $\beta_2 = 1,3 \cdot 10^{-15}$. В растворах бромидов ионы золота (III) образуют плоскоквадратные комплексы $[\text{AuBr}_4]^-$ и константой устойчивости $K_{1-4} = 3,16 \cdot 10^{31}$. Стандартные потенциалы полуреакций



более отрицательны по сравнению с хлоридными системами. Эта совокупность свойств свидетельствует о том, что процесс выщелачивания золота бромом более благоприятен, чем хлором. Растворимость брома в воде равна $35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ($\lg[\text{Br}_{2(\text{гидр})}] = -0,643$). В растворах с низкой концентрацией бромидов бром находится в виде гидратированных частиц. В растворах бромидов, иодидов и хлоридов растворимость брома возрастает вследствие образования трибромид(1-)-ионов Br_3^- [79]



межгалогидных соединений BrCl , BrCl_2 , IBr_2^- [50, 51]. Ионы Br_3^- преобладают только в растворах, в которых концентрация бромид-ионов превышает $0,89 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Константа равновесия реакции (5.39) равна $K_p = 16,3$. При более высоких концентрациях бромидов образуются пентабромид(1-)-ионы Br_5^-



с константой равновесия $K_p = 27,5$ [72, 79]. Потенциал полуреакции



описывается уравнением

$$E_{41} = 1,0066 + (2,303RT/2F)\lg[\text{Br}_2] - (2,303RT/F)\lg[\text{Br}^-]. \quad (5.42)$$

Следует отметить, что ионы Br_3^- и Br_5^- могут образовываться в бромидных электрохимических системах при электролизе



Потенциал реакции (5.43) в условиях равновесия можно представить уравнением

$$E_{43} = 1,0162 + (2,303RT/2F)\lg[\text{Br}_3^-] - 3(2.303RT/2F)\lg[\text{Br}^-], \quad (5.45)$$

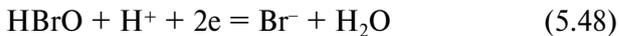
а стандартный потенциал реакции (5.44) по данным [45] равен 1,068 В (отн. н.в.э.). Потенциал полуреакции с участием межгалогенного соединения BrCl (табл. 5.2) равен 1,20 В. В воде молекулы брома подвергаются реакции ДПП



с константой равновесия, описываемой уравнением

$$\lg\{[\text{HBrO}][\text{Br}^-]/[\text{Br}_2]\} = \text{pH} - 8,17, \quad (5.47)$$

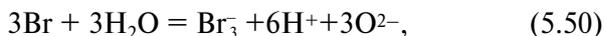
а потенциал редокс реакции



отвечает уравнению

$$E_{48} = 1,331 + (2,303RT/2F)\lg\{[\text{HBrO}^-]/[\text{Br}^-]\} - (2.303RT/F)\text{pH}. \quad (5.49)$$

Бромиды и трибромиды легко окисляются при электролизе до бромат-ионов [72, 73]

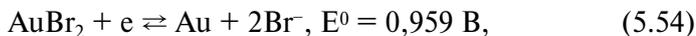


$$E_{50} = 1,4116 + (2,303RT/6F)\lg\{[\text{BrO}_3^-]/[\text{Br}^-]\} - \\ 6(2.303RT/6F)[\text{pH}]. \quad (5.51)$$



$$E_{52} = 1,4523 + 3(2,303RT/16F)\lg\{[\text{BrO}_3^-] - \\ (2.303RT/16F)\lg\{[\text{BrO}_3^-] - 18(2.303RT/16F)[\text{pH}]\}. \quad (5.53)$$

Сопоставление стандартных потенциалов электродных полуреакций золота в бромидных растворах



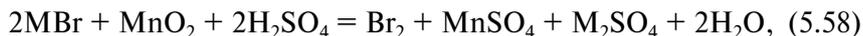
$$E_{54} = 0,959 + (2,303RT/F)\lg[\text{AuBr}_2] - \\ 2(2.303RT/F)\lg[\text{Br}^-] \quad (5.55)$$



$$E_{56} = 0,854 + (2,303RT/3F)\lg[\text{AuBr}_2] - \\ 4(2.303RT/3F)\lg[\text{Br}^-] \quad (5.57)$$

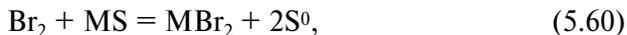
со стандартными потенциалами редокс-реакций брома и его производных (5.43), (5.50) и (5.52), показывает, что разность стандартных потенциалов (В) при $n = 1$ равна $\Delta E_{(43)-(54)} = 0,0572$, $\Delta E_{(50)-(54)} = 0,4526$, $\Delta E_{(52)-(54)} = 0,4933$. Разность потенциалов полуреакций межгалогидного соединения BrCl ($E_{\text{BrCl}/\text{Br}^-, \text{Cl}^-} = 1,20 \text{ В}$, табл. 5.2) и полуреакции составляет $\Delta H = 0,241 \text{ В}$. Разность стандартных потенциалов (В) полуреакций при $n = 3$ равна: $\Delta E_{(43)-(56)} = 0,1622$, $\Delta E_{(50)-(56)} = 0,5576$, $\Delta E_{(52)-(56)} = 0,5983$. Константы равновесия рассмотренных реакций соответственно равны: при $n = 1$ $K_{\text{p}(43)-(54)} = 9,28$, $K_{\text{p}(50)-(54)} = 4,55 \cdot 10^7$, $K_{\text{p}(52)-(54)} = 2,22 \cdot 10^8$, $K_{\text{p}(\text{BrCl})-(54)} = 1,22 \cdot 10^4$, а при $n = 3$ $K_{\text{p}(43)-(56)} = 1,7 \cdot 10^8$, $K_{\text{p}(50)-(56)} = 2,02 \cdot 10^{28}$, $K_{\text{p}(52)-(56)} = 2,35 \cdot 10^{30}$. Следовательно, в бромидных растворах маршруты реакций взаимодействия бромат-ионов с элемент-

ным золотом предпочтительны. Полученные данные позволяют сделать вывод, что процесс КВ золота бромидными растворами, которые непрерывно обновлялись до молекулярного брома Br_2 и ионов Br_3^- и BrO^- , бы с помощью циклического электрохимического окисления бромид-ионов в циркулирующих продуктивных растворах (в проточных электролизерах специальной конструкции) обеспечит глубокое извлечение золота даже из рудного сырья, содержащего сульфиды. Обычно при переработке сульфидсодержащих руд до извлечения из них золота выщелачиванием рудную серу удаляют путем обжига [52, 53], окислением под давлением кислорода [54, 55], биоокислением [56, 57]. Авторами работы [58] предложена двухстадийная технология бромного выщелачивания золота. На первой стадии с помощью пиролюзита в кислой среде синтезируют молекулярный бром по реакции



где М – Na, K.

Стандартный потенциал редокс-системы $\text{MnO}_2:\text{MnSO}_4$ составляет 1,23 В, а системы Br_2/Br^- 1,0066 В. потенциалы сульфидов, как правило, отрицательны, например (В, отн. н.в.э.): $E_{\text{Pt}_2\text{S}/\text{S}^{2-}} = -0,64$, $E_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}} = -0,66$, $E_{\text{Hg}_2\text{S}/\text{S}^{2-}} = -0,70$, $E_{\text{Cu}_2\text{S}/\text{S}^{2-}} = -0,93$, $E_{\text{Fe}_2\text{S}/\text{S}^{2-}} = -0,95$, $E_{\text{Co}_2\text{S}/\text{S}^{2-}} = -1,07$ и др. Поэтому сульфиды легко окисляются молекулярным бромом, например, по реакциям:

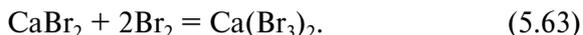
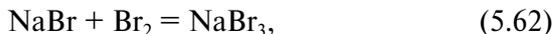


где М – Hg, Cu, Cd, Pb, Sn, Co, Ni и др.

Образующиеся бромид-ионы по реакциям (5.59)–(5.60) вновь окисляются пиролюзитом по реакции (5.58) до свободного брома. Окисление сульфидов освобождает золото, сообщает руде пористость, проницаемость для реагентов. Поэтому молекулярный бром окисляет золото до бромидов золота по уравнениям (5.37), (5.38), (5.54) и (5.61):



Эксперименты показали, что если по стандартной цианидной технологии извлечение золота составляет 56,8 %, то в присутствии бромида калия и пиролюзита извлечение золота составляет 83,4 %, причем, при более низком расходе реагентов [58-61]. Более высокая эффективность выщелачивания золота из руд достигнута при двухстадийном процессе, включающем обжиг сульфид- и углеродсодержащих богатых по золоту руд и выщелачивание полученного огарка бромсодержащими (Br_3^- , Br_2 , HBrO , NaBr) растворами [59]. В этом случае трибромид (I^-)-ион синтезировали по следующим реакциям:



Реакции (5.62) и (5.63) обратимы. Для оперативного проведения бром-бромидного выщелачивания предложено готовить два типа концентратов. Первый тип – концентрат трибромид(I^-)-ионов готовят на основе NaBr (или CaBr_2) и Br_2 . Обычно I концентрат содержит (масс. %): NaBr_3 – 63-64. Br_2 – 20.5 и свободного NaBr – 3,0-10,5. В I концентрате молекулярный бром подвергается частично реакции ДПП (5.46) с образованием бромноватистой кислоты HBrO .

Концентрация гипобромит-ионов BrO^- в концентрате составляла примерно 2-6 %. Большой окислительной способностью к золоту обладает бромат-ион, образующийся в щелочных растворах по уравнению



[ср. с уравнением (5.53) в кислых растворах]. Поэтому специально готовят II тип концентрата – гипобромитный раствор на основе NaBr , Br_2 и NaOH (10-20 %). Приготовленный II концентрат содержит 5-8 % гипобромита натрия. В табл. 56.3 при-

ведены содержания NaBr_3 , Br_2 , NaBrO и NaBr в трибромидном (I тип) и гипобромитном (II тип) концентратах.

Для приготовления выщелачивающего раствора на 4 части гипобромидного раствора, NaBr_3 брали 1 часть гипобромитного раствора и наоборот. Независимо от того, какие соотношения I и II типов концентратов были использованы, величина pH «результатирующего» раствора должна быть в интервале 6,5–7,5. В табл. 5.3 также приведены эквивалентная концентрация молекулярного брома (ЭКБ), которую определяли в молярных единицах как сумму фактических молярных концентраций молекулярного брома, трибромбромид(1-)-ионов, утроенной молярной концентрации бромат-иона, ионов гипобромида и бромноватистой кислоты (HBrO).

Таблица 5.3. Состав и свойства растворов выщелачивания, полученных при различных соотношениях трибромидного и гипобромидного концентратов

Соотношение концентратов, масс. доля		Содержание, масс. %				Плотность, г·см ⁻³	pH	ЭКБ, масс %
I	II	NaBr_3	Br_2	NaBrO_3	NaBr			
1,0	0	63,64	4,28	–	2,76	2,029	1,0	Не опред.
0,8	0,2	50,91	3,42	1,58	7,55	1,826	5,6	39,4
0,5	0,5	31,82	2,14	3,94	14,80	1,612	6,7	34,0
0,2	0,8	12,73	0,86	6,01	22,02	1,444	7,2	28,6
0	1,0	–	–	7,87	26,83	1,345	8,0	Не опред.

В работе [89] была описана серия опытов по золоту (265–212 г·т⁻¹) и серебру (190–205 г·т⁻¹) и бедных (5,5 и 61,9 Au и Ag г·т⁻¹ соответственно) руд. Руды перед выщелачиванием для удаления сульфидной серы (15,5 об·мин⁻¹) обжигают при температуре 650 °С в течение 120 мин. В обожженном концентрате содержание сульфидной серы составляло 0,7 %. Из концентратов готовили выщелачивающий раствор, который содержал различные соотношения концентратов I и II типов, приведенных в

табл. 5.3. Концентраты, взятые в любом соотношении, разбавляли до содержания концентрата от 2,0 до 6,0 г·л⁻¹ при рН 5–6. Время выщелачивания – 6 ч. Извлечение золота составляло от 94 до 96,3 %, а серебра – свыше 50 %.

Следует отметить, что особенностью трибромидных и броматных концентратов является проявляемое ими более низкое давление паров брома по сравнению с молекулярным бромом. Концентрат, содержащий около 34 % ЭКБ, имеет общее давление пара только 23 мм рт.ст. при 0 °С и 112,5 мм рт.ст. при 35 °С. Давление жидкого брома составляет 75 при 0 °С и 214 мм рт.ст. при 35 °С. Поэтому концентраты можно использовать для приготовления выщелачивающих растворов. Авторы работы [90] с целью снижения давления паров брома при выщелачивании золота из руд предложили раствор, содержащий окислители – FeCl₃, H₂O₂ и NaClO. Исследования показали, что скорость растворения золота в растворе, содержащем бромиды, FeCl₃, H₂O₂ и NaClO, превышает скорость растворения золота в цианидных растворах в несколько раз.

Иод- и одиды. С иодид-ионами золото(I, III) также образует бинарные (AuI, AuI₃) и комплексные соединения (M[AuI₂], M[AuI₄]). Произведение растворимости в воде иодида золота(I) AuI равно 1,6·10⁻²³, а трииодида золота(III) AuI₃ 1·10⁻⁴⁶.

По данным работы [78] произведение растворимости моноиодида золота (I) $\text{Pr}_{\text{Au(I)}} = 4,0 \cdot 10^{-23}$, а константа устойчивости $\text{AuI}_2^- \beta_2 = 3,2 \cdot 10^{21}$. В водных растворах иодид золота(I) практически нерастворим (1,23·10⁻¹⁴ г AuI/л) и поэтому не диспропорционирует, находясь в твердом состоянии [45]. При введении в раствор иодида калия (иодид-иона) растворимость AuI возрастает вследствие образования комплексного соединения AuI_2^- :



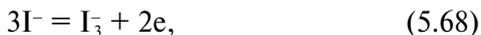
Растворимость молекулярного иода (I₂) в воде 0,3 г·л⁻¹. Константа равновесия реакции ДПП молекулярного иода в воде



имеет малое значение, равное $K_{\text{ДПП}} = 5,32 \cdot 10^{-13}$ [90]. В водных растворах KI, NaI растворимость иода вследствие образования трийодид(I⁻)-иона (I₃⁻) или более высокомолекулярных полииодидов возрастает многократно. Константа равновесия реакции образования трийодид (I₃⁻)-иона



равная $K_p = 697,9$, свидетельствует о значительном сдвиге равновесия реакции вправо. Иодид-ионы более легко по сравнению с бромид-ионами окисляются до I₃⁻:

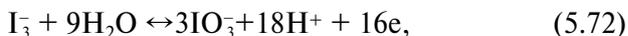


$$E_{69} = 0.5364 + (2.303RT/2F)\lg[I_3^-] - 3(2.303RT/2F)\lg[I^-], \quad (5.69)$$

а трийодид (I₃⁻)-ион – до молекулярного иода и иодат-ионов:



$$E_{71} = 0.7892 + 3(2.303RT/2F)\lg[I_2] - (2.303RT/2F)\lg[I_3^-] \quad (5.71)$$



$$E_{73} = 1.1539 + 3(2.303RT/16F)\lg[IO_3^-] - (2.303RT/16F)\lg[I_3^-] - 18(2.303RT/16F)pH. \quad (5.73)$$

Окисление молекулярного иода до иодноватой кислоты HIO₃ и иодат-иона IO₃⁻ в водных растворах при электролизе не протекает, так как стандартные потенциалы этих реакций (E^0 равны 2,9226 и 2,9454 В) значительно более положительные по сравнению с кислородным электродом ($E^0 = 1,229$ В). Поэтому выделение на аноде кислорода из воды является предпочтительной реакцией.

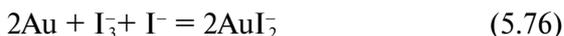
Как видно из данных табл. 5.1, стандартные потенциалы полуреакций золота в иодидных растворах равны (В): $E_{\text{AuI}/\text{Au}}^0 =$

0,530, $E^0_{\text{AuI}_2^-/\text{Au}} = 0,578$, $E^0_{\text{AuI}_4^-/\text{Au}} = 0,550$, $E^0_{\text{AuI}_4^-/\text{Au}} = 0,560$ [44, 45]. Стандартные потенциалы окислителей на основе иода приведены в табл. 5.2, и равны (В): E ; $E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,535$, $E^0_{\text{I}_3/\text{I}^-} = 0,536$, $E^0_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-} = 0,621$, $E^0_{\text{I}_2/\text{I}_3^-} = 0,789$ В [44, 45]. Как видно, наиболее положительное значение потенциала имеет система I_2/I_3^- . В этом случае разность стандартных потенциалов полуреакций золота (I)

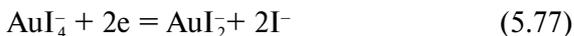


$$E_{75} = 0.578 + (2.303RT/F)\lg[\text{AuI}_2^-] - 2(2.303RT/F)\lg[\text{I}^-] \quad (5.75).$$

и образования трииодид(1-)-ионов по реакции (5.68) $E^0_{\text{I}_2/\text{I}_3^-} = 0,789$ В равна $\Delta E^0 = 0,211$ В. Поэтому наиболее приемлемой для растворения золота с применением в качестве окислителя трииодид(I^-)-ионов (I_3^-) является реакция



Константа равновесия реакции (5.78) равна $K_p = 3,7 \cdot 10^3$. Это свидетельствует о возможности выщелачивания золота из руд иод-иодидными растворами. Стандартные потенциалы электродных реакций золота в иодидных электролитах [44, 45]



имеют более отрицательные значения по сравнению с потенциалами золота в хлоридных и бромидных растворах (табл. 5.1). Зависимость потенциалов от концентрации иодид-ионов и ионов золота (III) в растворе описывается следующим уравнением [72, 73]:

$$E_{80} = 0.560 + (2.303RT/3F)\lg[\text{AuI}_4^-] - 4(2.303RT/3F)\lg[\text{I}^-] \quad (5.79)$$

Анализ и сопоставление стандартных окислительно-восста-

новительных потенциалов иодидных систем и потенциалов золота показывает, что разность стандартных потенциалов при равновесии трииодид(1-)-ионов с ионами иодида близка к нулю. При равновесии в системе иодат-ионов с трииодид(1-)-ионами разность стандартных потенциалов реакций составит соответственно 0,5759 и 0,5939 В. Константы равновесия суммарных реакций



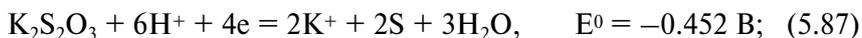
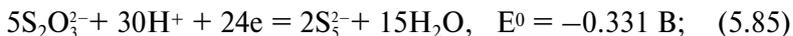
растворения золота с образованием ионов золота AuI_2 и AuI_4 при окислении иодат-ионами будут соответственно равны $5,4 \cdot 10^9$ и $1,3 \cdot 10^{30}$. Следовательно, в иодидных растворах реакции взаимодействия иодат-ионов с элементарным золотом также предпочтительны. В этом случае электрохимическое окисление в растворах трииодид(I_3^-)-ионов до иодат-ионов будет также способствовать более глубокому извлечению золота из руд и золотосодержащего сырья [91-93]. Термодинамический анализ показывает, что обязательным условием при растворении золота с использованием элементарного иода должно быть наличие в растворах иодид ионов и особенно растворов с иодид- и хлорид-ионами. Системы на основе иодида и хлорида, образующие межгаллоидные соединения, обладают более положительными потенциалами по сравнению с системами Au/Br_n , и Au/I_n . Особенно перспективны иодидхлорид-межгаллоидные соединения для создания реагентных растворов с высокой реакционной способностью по отношению к золоту.

В данной работе для выщелачивания золота из руд Мужиевского месторождения использовали иод-иодидный раствор следующего состава (г·л⁻¹): KI – 200, I₂ – 14, КОН – 5, а также некоторые другие депрессанты растворения тяжелых металлов и металлов группы железа. Полученные результаты представлены на рис. 5.5,б, кривые 2, 3. Видно, что с уменьшением рН раствора концентрация золота (I) в растворе возрастает.

Медно-тиосульфатные растворы. Стандартный потенциал полуреакций золота в тиосульфатном растворе



равен 0,153 В [44]. В уравнении (5.82) тиосульфат-ион выполняет функцию лиганда. Стандартные потенциалы полуреакций тиосульфата зависят от конечного реагента, которыми могут быть HS^- , H_2S , S^0 , S_3^{2-} [44, 45]:



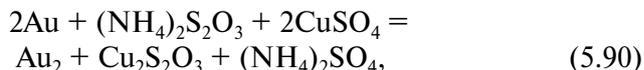
Из приведенных данных видно, что определенные растворы, содержащие тиосульфат, могут выступать окислителями по отношению к золоту. Наиболее отрицательный потенциал имеет редокс-система, отвечающая уравнению (5.86). В качестве окислителя можно использовать сульфат меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, роданид меди(II), потенциал полуреакции которой,



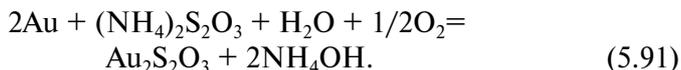
равен 0,96 В [44]. Исследование кинетики выщелачивания золота и серебра аммонийно-тиосульфатными растворами, содержащими в качестве окислителя CuSO_4 при pH 10, показало, что скорость растворения золота лимитируется диффузионными ограничениями, а золота – кинетическими [94].

Как уже отмечалось, эффективность процесса КВ золота из упорных сульфидно-углеродных и углеродистых золотосодержащих руд цианидным выщелачиванием, как правило, очень низкая. Обычно при переработке сульфидно-углеродных и углеродистых золотосодержащих руд до извлечения из них золота выщелачиванием сульфидную серу и углерод удаляют путем обжига [82, 83], обработкой азотной кислотой или биоокислением [86, 87, 95]. Использование в качестве реагента-растворителя аммонийно-тиосульфатных растворов значительно облегчает переработку методом КВ упорных сульфидно-углеродных и углеродистых золотосодержащих руд [95, 96].

В качестве биосульфатного выщелачивающего раствора используют смесь, содержащую предпочтительно от 15 до 30 г·л⁻¹ (NH₄)₂S₂O₃ и 8-16 г·л⁻¹ CuSO₄ или Na₂S₂O₃ + CuSO₄ (рН 9,2-10,0). Считается, что ионы аммония и тиосульфат аммония стабилизируют медь(II), выполняющую функцию окислителя в соответствии с уравнением



а также катализируют реакцию растворения золота в присутствии кислорода



Выщелачивающий золото тиосульфатный раствор в методе КВ находился в замкнутом цикле [95, 97]. Побочной реакцией при выщелачивании золота является реакция окисления тиосульфата посредством Cu(II) или растворенным кислородом с образованием тетратионата (NH₄)₂S₄O₆ и тритионата аммония (NH₄)₂S₃O₆. Для повышения экономичности процесса выщелачивания золота, реакции выщелачивания золота, реакции образования тетратионата и тритионата стремятся свести к минимуму [68]. После насыщения тиосульфатного выщелачивающего раствора золотом, продуктивный раствор или его часть

непрерывно восстанавливают предпочтительно цементацией в специальном устройстве. Отработанные продуктивные растворы подвергают регенерации, добавляя в раствор серу или растворимые сульфиды [95, 97].

Авторы данной работы для выщелачивания золота из руд Мужиевского месторождения использовали медьсодержащий раствор следующего состава (г·л⁻¹): Na₂S₂O₃·5H₂O – 74, CuSO₄·5H₂O – 12, (NH₄)₂SO₄ – 100, NH₄OH – 100 или 50 мл 25 %-ного раствора в 1 л суммарного раствора. Полученные результаты приведены на рис. 5.8,б, кривая 4. Как видно, медь-тиосульфатные растворы являются эффективными окислителями золота. В работе [99] для удешевления тиосульфатного процесса выщелачивания золота тиосульфат натрия синтезировали из самой золотосодержащей сульфидной руды, добавляя к сырью – сульфидной руде элементную серу. Такой прием уменьшает себестоимость процесса выщелачивания тиосульфатными растворами и делает их конкурентоспособными по сравнению с цианидами, которые сами по себе, несомненно, более токсичны [91-94, 97, 100, 101]. В работах [61-64, 67-69, 72-75] предлагают использовать бром-бромидные, иод-иодидные и медь-тиосульфатные растворы для выщелачивания золота и серебра непосредственно из золото- и серебросодержащих сульфидных руд.

В целом тиокарбамидные, гипохлоритные и бром-бромидные растворы также как иод-иодидные, являются весьма перспективными для выщелачивания золота из руд. Эти растворители в природных условиях самопроизвольно подвергаются конверсии в безвредные соединения – мочевины, сульфат аммония, галогенидные соли. Применение при кучном выщелачивании золота тиокарбамидных, гипохлоритных, галоген-галогенидных растворов, которые, по нашему мнению, полностью отвечают основному требованию промышленности XXI века – «не навреди экосистеме», не только позволит повысить производительность труда в золотодобыче, но и устранил проблему загрязнения окружающей среды.

Проблемы метода кучного выщелачивания в условиях жесткого климата (пояс Сибири и вечной мерзлоты) рассмотре-

ны авторами [33]. Накопленный опыт по проведению кучного выщелачивания в зимний период, что имеет важное значение для Украины (для которой характерны холодные месяцы осени и суровые зимы), показывает, что при переработке этим методом рудных масс, содержащих 1-2 % сульфидов, при их окислении происходит разогрев руд до 50 °С. В качестве саморазогревающихся пород и минералов могут выступать сульфиды различных металлов, окисляющиеся до сульфатов по экзотермической реакции



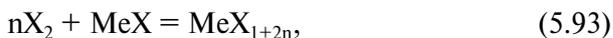
где Q – тепловой эффект реакции. Кроме этого, благодаря аккумуляции тепла кучей выщелачивания в летний период температура продуктивных растворов даже при температуре окружающей среды -10 °С не опускалась ниже +5 °С [106].

Нами рассчитаны тепловые эффекты реакции окисления сульфидов серебра Ag_2S , ZnS , CdS , PbS , MnS до сульфатов по уравнению (5.92). Значения теплот образования сульфидов и сульфатов вышеприведенных металлов были взяты из справочника [108]. Оказалось, что тепловые эффекты окисления вышеприведенных металлов соответственно равны (кДж/моль): $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$, $\Delta Q = 884.4$; $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnSO}_4$, $\Delta Q = 776$; $\text{CdS} \rightarrow \text{CdSO}_4$, $\Delta Q = 777.4$; $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4$, $\Delta Q = 821$; $\text{MnS} \rightarrow \text{MnSO}_4$, $\Delta Q = 852.4$. Еще больший тепловой эффект наблюдается при гидратации, образующихся в водных растворах сульфатов. Например, при окислении ZnS и MnS с образованием семиводных сульфатов ZnS и MnS с образованием семиводных сульфатов $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnS} \rightarrow \text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ тепловые эффекты будут соответственно равны $\Delta Q = 292,7$, т.е. в 3,7 и 3,4 раза больше. Эти данные свидетельствуют, что тепловые эффекты при окислении сульфидных руд, особенно в водных растворах, могут быть значительными и чтобы обеспечить положительные температуры и в зимний период.

Остается открытым вопрос проведения кучного выщелачивания окисленных руд при минусовых температурах. Нам пред-

ставляется, что в этом случае можно проводить выщелачивание золота в криогенных хлоридных растворах, обладающих минусовыми температурами замерзания. Примером могут служить бинарные системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, тройные системы $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{KCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$; четвертные системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и другие, температуры замерзания которых зависят от концентрации хлоридов. Например, температура замерзания бинарных растворов $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации $C_{\text{NaCl}} = 16,3; 23,0$ и $30,4$ г/100 г H_2O соответственно равна $-10; -16$ и $-21,2$ °С. В системе $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации $C_{\text{KCl}} = 5,3; 23,1$ и $24,5$ г/100 г H_2O температура замерзания раствора соответственно равна $-2,3; -10,0$ и $-10,6$ °С. Температура замерзания бинарных растворов $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации $C_{\text{MgCl}_2} = 13,2; 20,3$ и $26,6$ г/100 г H_2O соответственно равна $-10; -20$ и $-33,5$ °С. Температура замерзания бинарного раствора $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, значительно ниже и при концентрации $C_{\text{CaCl}_2} = 16,8; 33,9$ и $43,9$ г/100 г H_2O соответственно равна $-10; -30$ и $-49,8$ °С. В тройной системе $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации в жидкой фазе NaCl и $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации в жидкой фазе KCl и MgCl_2 8,53 мас. % температура замерзания отвечает -10 °С. Более низкими температурами замерзания обладают системы на основе хлоридов кальция и натрия, так называемые дистиллерные жидкости, представляющие собой отходы содового производства. Эти растворы могут быть успешно использованы в качестве среды-рагента для приготовления незамерзающих растворов для выщелачивания золота и серебра из окисленных, а также и сульфидных руд. Причем при налаживании гидрометаллургической очистки от сопутствующих примесей эти криогенные растворы можно использовать многократно.

Необходимо отметить еще одну особенность хлоридных, бромидных, иодидных, а также смешанных бинарных хлоридно-бромидных, хлоридно-иодидных и бромидно-иодидных растворов, в которых возрастает растворимость газообразных соединений вследствие образования полигалидов (см. гл. 3)



где $n = 3, 5, 7, 9$,

а также межгалогидных соединений, образующихся по реакциям



Следовательно, межгалогидные соединения образуются при взаимодействии исходных индивидуальных галогенов между собой в определенных условиях [108, 109]. Межгалогидные соединения подразделяют на четыре группы: 1) XY ; (ClF , BrF , $BrCl$, JF , JCl , JBr); 2) XY_3 (ClF_3 , BrF_3 , JCl_3 , I_2Cl_6), 3) XY_5 (ClF_5 , BrF_5 , JF_5) и 4) XY_7 (JF_7). Температуры плавления и кипения межгалогидных соединений повышаются с увеличением атомного веса второго галогена [108]. Максимальной температурой кипения (49 К) обладает JBr , а температуры кипения BrF_3 и JCl_3 соответственно равны 400,6 К и 374 К. В целом температуры кипения многих межгалогидных соединений находятся в интервале 207-473 К [108, 109].

Полигалогениды являются комплексными соединениями, в которых роль лиганда выполняют нейтральные молекулы галогенидов, а отрицательно заряженный ион галогенида – функ-

ции комплексообразователя. При попадании в силовое поле отрицательно заряженного галогенида нейтральных молекул галогенидов X_2 в них возникает индуцированный диполь. В результате электростатического взаимодействия образуются полигалиды, например I_3 , I_5 , I_7 , I_9 [108-110]. Устойчивость полийодидов и межгалоидных соединений возрастает с увеличением деформируемости как ионов комплексообразователей, так и галогенов-лигандов, возрастая в ряду: $[I \cdot I_2]^- > [Br \cdot I_2]^- > [Cl \cdot I_2]^- > [I \cdot Br_2]^- > [Br \cdot Br_2]^- > [C \cdot Br_2]^-$. Из изложенного следует, что ион $[I \cdot I_2]^-$ более устойчив, чем $[Br \cdot I_2]^-$ и $[Cl \cdot I_2]^-$, а ион $[Br \cdot Br_2]^-$ более устойчив, чем $[Cl \cdot Br_2]^-$ и $[Cl \cdot Cl_2]^-$. Однако электрохимические свойства межгалоидных соединений не зависят от их устойчивости. Окислительно-восстановительный потенциал в межгалоидных соединениях определяется элементом с более положительным потенциалом – хлором или бромом. Межгалоидные соединения являются сильными окислителями по отношению к многим неорганическим и органическим соединениями и ко всем металлам (в том числе к золоту, платиноидам, а по отношению к серебру в определенных условиях). Межгалоидные соединения образуют комплексные соединения с галоидными соединениями многих компонентов $MeX \cdot XY_{n=1-5}$ (Me – K, Sb и др.) [108].

В табл. 5.4 приведены потенциалы полуреакций галоидных и межгалоидных соединений. Полуреакции приведены по направлению возрастания восстановительных свойств галоидов, т.е. по направлению к иоду.

Видно, что межгалоидные соединения иона с хлором проявляют потенциал, близкий к потенциалу хлора, а при образовании соединения с бромом, проявляет потенциал брома. Поэтому, для практических целей выщелачивания золота с хлоридными низкотемпературными растворами перспективно применять межгалоидные соединения (ICl_3 , $BrCl$, ICl_2^- , I_2Br , I_2Br_2) и системы с хлором, бромом и иодом, которые имеют более положительный (окислительный) потенциал. Из табл. 5.4 следует, что при выщелачивании золотосодержащих руд цианидами интересно вводить в растворы иод, который является окислите-

лем и образует с цианид-ионом соединение ICN с $E^0 = 0,63$ В и, следовательно, повышает окислительный потенциал системы. Следует также отметить, что в реакциях с участием межгалоидных соединений скорость обменных и окислительно-восстановительных реакций, даже в условиях зимних отрицательных температур, на порядки выше. Нельзя забывать и экологический эффект, рассматриваемых галоидных и межгалоидных систем. Обработанные ими горные массы легко рекультивируются и могут использоваться в качестве сырья для цементной промышленности, производства кирпича и др. Солевые растворы часто встречаются в природе в виде хлоридной и хлоридно-сульфатной рапы и др. Особо богато соляными хлоридными источниками Закарпатье [113].

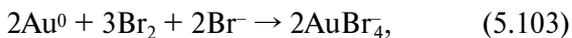
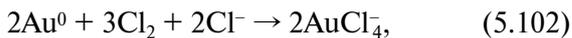
Таблица 5.4. Стандартные электродные потенциалы полуреакций галоидных и межгалоидных соединений хлора, брома и иода при 298 К (отн.н.в.э.) [111, 112]

Полуреакция	E, В	Полуреакция	E, В
$\text{Cl}_3 + 2e = 3\text{Cl}^-$	1.4152	$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2e = 2\text{Br}^-$	1.0652
$\text{Cl}_{2(\text{ог})} + 2e = 2\text{Cl}^-$	1.396	$2\text{ICl} + 2e = \text{I}_2 + 4\text{Cl}^-$	1.056
$\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2e = 3\text{Cl}^-$	1.358	$2\text{IBr} + 2e = \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$	1.02
$\text{ICl}_3 + 2e = \text{ICl} + 3\text{Cl}^-$	1.31	$\text{Br}_3^- + 2e = 3\text{Br}^-$	1.0503
$2\text{ICl}_3 + 6e = \text{I}_2 + 6\text{Cl}^-$	1.28	$2\text{IBr}_3 + 2e = \text{I}_2 + 4\text{Br}^-$	0.87
$\text{BrCl}_{(\text{r})} + 2e = \text{Br}^- + \text{Cl}^-$	1.2	$\text{I}_{2(\text{ог})} + 2e = 2\text{I}^-$	0.621
$2\text{ICl} + 6e = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	1.19	$2\text{ICN} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}_2 + 2\text{HCN}_{(\text{ог})}$	0.63
$3\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2e = 2\text{Br}_3^-$	1.11	$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	0.536
$\text{Br}_{2(\text{ог})} + 2e = 2\text{Br}^-$	1.0874	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0.5355

При использовании в качестве универсальной среды-растворителя хлоридных растворов увеличивается растворимость серебра и палладия, поскольку образуются хорошо растворимые хлоридные комплексы $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Кроме того, при использовании хлоридных растворов можно воспользоваться многими экологически чистыми окислителями золота. В

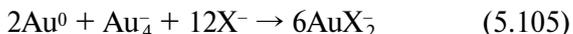
качестве экологически чистых растворителей золота могут быть использованы любые галиды и их производные (как отмечалось выше полигалиды и межгалоидные соединения), хлориды железа(III) [114] и гипохлориты натрия [115] или кальция [116, 117], элементарный бром [118], а также тиомочевина (тиокарбамиды) [110-123], тиосульфаты [124], гуминовые кислоты и гуматы натрия [115, 125, 126], растворы ацеточиангидрина $(\text{CH}_3)_2\text{CONHCN}$ [127] и др. Процесс цианирования золота при его извлечении из пульпы протекает с малой скоростью. Для увеличения скорости цианирования золота в пульпу вводят перекись водорода (0,5-1,0 кг/т) [108, 128]. Вследствие увеличения парциального давления кислорода из-за разложения перекиси водорода – скорость растворения золота растет. Так, если при обычном цианировании ($\text{pH} = 9,5-11$, $C_{\text{me}^{z+}} \leq 100$ г/т) время, необходимое для извлечения золота из руды, составляет 24-48 час., то при введении в растворы (или пульпу) перекиси водорода процесс выщелачивания заканчивается за 2-4 часа. По данным [118] добавки H_2O_2 при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CN}^- = 2,2-15$ ($\text{pH} 9-11$) увеличивают извлечение благородных металлов в раствор примерно на 35 % и сокращают продолжительность выщелачивания на 75 %. Отмечается, что при использовании перекиси водорода при цианировании проявляется детоксификационная способность H_2O_2 окислять свободные ионы CN^- до остаточной концентрации 0,5 частей на миллион.

Экспериментально установлено, что процесс галогенидного (хлорного, бромного и иодного) выщелачивания золота имеет преимущества перед цианидным [5, 8, 129-135]. Оказалось, что растворение золота по реакциям



происходит на 1-2 порядка быстрее, чем при цианировании (см.

гл. 3). При истощении галида-окислителя (Cl_2 , Br_2 , I_2) в растворе может установиться равновесие в результате протекания реакции репропорционирования



где $\text{X} - \text{Cl, Br}$. Константы равновесия для хлоридных и бромидных систем (при $\text{HX} = 1$) соответственно равны: $(1,07-4,90) \cdot 10^{-8}$ и $(2,70-3,28) \cdot 10^{-6}$. В иодидной системе Au/AuI_4^- равновесие полностью сдвинуто в сторону образования иодидного комплекса AuI_2^- . При низких концентрациях AuI_2^- в растворе иодидные комплексы AuI_2^- проявляют склонность к реакции само-восстановления



константа равновесия которой $K_{\text{CB}} = 33$ [120].

В случае хлорного растворения золота в водных растворах из всех элементарных актов процесса хлорирования золота лимитирующим является акт разложения продукта реакции гидролиза хлора [121]



– хлорноватистой кислоты, протекающей через стадию образования активного хлор-иона



Межгалогидные соединения также гидролизуются по реакции



по которой легкий атом галогена превращается в галоген-ион, а галоген с большим атомным весом – в галогеноватистую кислоту HYO . Константы гидролиза K_T хлора, брома, иода и BrCl при 298 К соответственно равны: $4,2 \cdot 10^{-4}$; $5,8 \cdot 10^{-9}$; $5,44 \cdot 10^{-13}$ и $6 \cdot 10^{-5}$.

Активный хлор Cl^* более интенсивно взаимодействует с золотом



в присутствии в кислом растворе галогенидов щелочных или других металлов (магния, кальция, бария, цинка, меди и др.), активно растворяющих слабо растворимый в воде монохлорид золота (см. главу 3)



В нейтральных растворах скорость растворения золота будет низкой из-за пассивирования поверхности золота слабо растворимыми продуктами реакции окисления

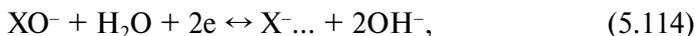


В кислых растворах золото также эффективно растворяется, как показали полученные нами данные, в растворах бромистоводородной и иодистой кислот с участием в реакциях активных брома и иода. Стандартные потенциалы (E_0) реакций производных $\text{Br}(\text{I})$ и $\text{I}(\text{I})$



соответственно равны $E_{\text{Br}(\text{I})} = 1.59 \text{ В}$ и $E_{\text{I}(\text{I})} = 1.45 \text{ В}$.

Интересно, что в щелочных растворах галогенов X_2 , содержащих гипохлориты, гипобромиты и гипоиодиты, окислительные свойства выражены слабее, чем в кислых растворах. Так, если сопоставить величины стандартных окислительно-восстановительных реакций



где $\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, соответственно равные (В): $E_{\text{XO}^-/\text{X}^-}^\circ = 0,49$, со стандартными потенциалами (В) дигалогенидов золота (II) (см. табл. 3.1), можно

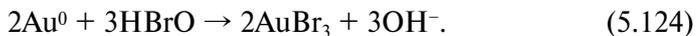


увидеть, что наиболее высоким окислительным потенциалом по отношению к золоту обладают гипохлоритные системы. Однако при введении в растворы солей галогенидов и образовании бром-бромидных и иод-иодидных электролитов электродные потенциалы золота сдвигаются в электроотрицательную сторону и разность потенциалов систем $\text{HXO}/(\text{X}_2)\text{X}^- - \text{Au(I)}$, $\text{Au(III)}/\text{Au}^0$ возрастает. Как следствие, в золотосодержащих бром-гипобромидных $\text{HBrO}/(\text{Br}_2)\text{Br}^- - \text{Au(I)}$, $\text{Au(III)}/\text{Au}^0$ и иод-гипоидидных системах $\text{HIO}/(\text{I}_2)\text{I}^- - \text{Au(I)}$, $\text{Au(III)}/\text{Au}^0$ равновесие сдвигается в сторону практически полного растворения золота с образованием галидных комплексов Au(I) и $\text{Au(III)}/\text{Au}^0$. Авторами [115] разработан способ извлечения золота и благородных металлов из руд путем выщелачивания растворами хлоридов и гипохлоридов. Оптимальные результаты выщелачивания получены в растворах при концентрации $\text{NaCl} > 3\%$, $\text{NaClO} < 3\%$ и $\text{pH} 5-8$. Извлечение из растворов золота и серебра проводили электролизом. Перед электролизом остаточный гипохлорид разрушали добавкой восстановителя, MnO_2 и CuO УФ-облучением. Извлечь растворенное золото из растворов можно сорбцией на угле, серебро можно осадить в виде галогенидов, ионного обмена и другими методами. Раствор после

добавки гипохлорида можно использовать повторно. Следует отметить, что при использовании галогенидных способов вскрытия золота из руд, особенно хлорсодержащих рабочих выщелачивающих растворов, затраты на реагенты существенно снижаются. Для предотвращения выделения Cl_2 (а также брома, хотя он менее летуч) в атмосферу выщелачивание бедных (0,2-0,5 г Au/т) окисленных золотосодержащих руд можно проводить в закрытых бассейнах с площадью 100-200 м² и глубиной 1,5-3,0 м. Расчетная производительность при использовании экспериментальных скоростей растворения золота хлорсодержащими растворами (около 10 мг Au/см²) составляет 1-2 млн. т руды в год при длительности выщелачивания примерно 5-7 сут. Накопленный опыт также показывает, что дополнительным преимуществом хлорного выщелачивания является более грубое дробление руды (около 1-1,5 мм), чем требуется при цианировании. Извлечение золота при хлорном выщелачивании близко к 90 % [122]. При бромидном и иодидном выщелачивании достигается более высокое извлечение золота (94 и 98 % соответственно) также за более короткие отрезки времени по сравнению с цианидным [123]. На рис. 5.11 показано влияние природы полигаллидов на скорость растворения непрерывно встряхиваемой пластинки золота в растворах состава: 1.0 М NaX (где X – Cl⁻, Br⁻, I⁻) и 0.1 М NaX₂ при 298 К [123]. В полулогарифмических координатах lg C/C₀ – τ экспериментальные данные укладываются на прямые. Константы скорости реакции окисления золота в растворах располагаются в ряд $k_{\text{ClBr}} > k_{\text{Cl}} \cdot k_{\text{Br}} \cdot k_{\text{I}}$ и соответственно равны (г/(см²·с): 2,0·10⁻³; 1,28·10⁻³; 7,11·10⁻⁴ и 4,75·10⁻⁴. Нами из данных [124], рассчитана зависимость изменения содержания золота при выщелачивании его растворами дибромдиметилгидентойна {Br₂(DMH)} из пиритных концентратов. В водных растворах Br₂(DMH) гидролизуются с образованием бромноватистой кислоты



которая окисляет золото до трехвалентного состояния



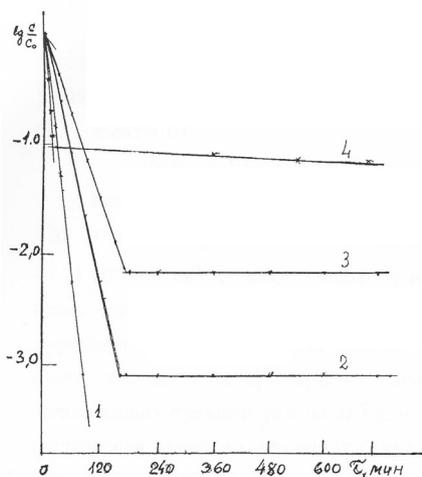
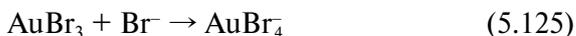


Рис. 5.11. Влияние природы полигаллидов на скорость растворения непрерывно встряхиваемой пластинки золота (1 удар сек) при 298 К в галидных растворах 1,0 М NaX, содержащих 0,1 М NaX₃; 1 – X=Cl⁻; 2 – Br⁻; 3 – I⁻; ClBr₃⁻.

При избытке бромид-ионов в растворе образуются бромидные комплексы золота (III)



Рассчитанная константа скорости в этом случае оказалась равной $2,37 \cdot 10^{-4}$ г/с. Полученное значение константы скорости в 3 раза меньше $k_{\text{Br}} = 7,11 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с, рассчитанной из наших экспериментальных данных. Более низкие значения k_{Br} , полученные из данных [124], обусловлены диффузионным фактором из-за наличия на поверхности золотин оксидных слоев железа и сопутствующих пиритному концентрату минералов, выполняющих функцию пассивных слоев. Влияние температуры на скорость растворения золота в координатах $(-\lg k, 1/T)$ показано на рис. 5.12 [123].

Как видно, зависимость логарифмов констант скорости от обратной температуры линейна. С повышением температуры скорость растворения золота возрастает. Рассчитанные энергии активации реакции окисления золота полигаллидами (см. выше) оказались равными (кДж/(моль·см²)): $E_{\text{Cl}} = 28,86$; $E_{\text{Br}} = 20,5$ и $E_{\text{I}} = 12,6$. Значения энергий активации свидетельствуют, что

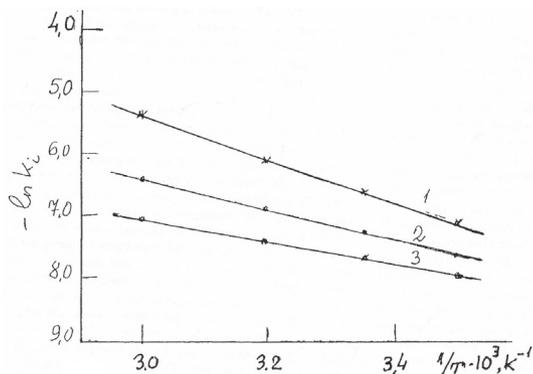


Рис. 5.12. Зависимость логарифма константы скорости взаимодействия золота с галидными растворами 0,1 М NaX_3 от обратной температуры: 1 – Cl_3^- ; 2 – Br_3^- ; 3 – I_3^- .

процесс растворения золота в полилигандных электролитах лимитируется диффузионными ограничениями т.е. – скоростью подвода реагентов к поверхности золота. Для повышения скорости реакций необходима интенсивная циркуляция раствора, содержащего полигаллиды.

Для интенсификации процесса кучного выщелачивания отвалов на золотом руднике Telfer, в Западной Австралии сооружены бетонные колонны диаметром 1,2 м и высотой 7,2 м [125]. Технология кучного выщелачивания с использованием колонн внедрена в производство в 1991 г. В колонну одновременно загружают 15 т руды. Выщелачивание проводят цианидным раствором с концентрацией $NaCN$ 0,06 % при pH 10,5. Процесс выщелачивания длится примерно 75 суток. В итоге производительность выщелачивания золота с 1988 г по 1991 г возросла с 4 до 10 млн. т/год. Общее извлечение золота в раствор составляло 63,2 %. В целом следует отметить, что организация кучного выщелачивания бедного золотосодержащего (чего) требует невысоких затрат и малого времени и по мнению многих авторов не имеет альтернативы. Метод экспертной оценки пригодности месторождений для кучного выщелачивания на основе правильного учета геотехнических условий (природных и технологических факторов) развит в работах [126-131]. Перспективы подземного и кучного выщелачивания золота, отнесенных к

классу сложных технологических систем, показаны на основе системного анализа в работе [132].

Окисленные руды Березняковского месторождения представляют собой глинистые, глинисто-щебнистые коры выветривания карц-серицитовых и серицит-кварцевых метасоматитов с пятнами и полосами гидроксидов железа, линзами, прожилками и обломками обохренных халцедоноподобных сухарей и бурых железняков. Доля глинистых минералов в руде составляет от 20 до 70 %. Практически отсутствуют медь, сера и другие вредные примеси. Золото в рудах мелкое, зерна имеют размеры 0,003-0,25 мм при преобладании размеров 0,003-0,005 мм. По данным технологических исследований 60 % золота присутствует в виде тонких включений в кристаллическую решетку пирита и блеклых руд, т.е. в окисленных рудах оно находится в бурых железняках или покрыто пленками гидроксидов железа. Гравитационный анализ окисленной руды показал, что практически все золото имеет размеры не более 0,1 мм, в том числе 60 % – менее 0,074 мм. Остальное золото находится в сростках с кварцем и породой [132].

В начале 2003 г в ОАО «Иргиредмет» были проведены лабораторные и полупромышленные испытания на пробе руды массой 3 т Березняковского месторождения. По результатам лабораторных и полупромышленных испытаний КВ была определена оптимальная крупность дробления (до – 10 мм) и установлена необходимость окомкования. При этом методом КВ из руды извлекается 62 % золота при его исходном содержании 2,08 г/т.

Полупромышленные испытания проводили в фильтрационной колонне, максимально моделирующей рудный штабель. Полное влагонасыщение окомкованной руды происходило в течение 2-4 сут. Максимальная концентрация золота (2,37 мг/л) в продуктивных растворах была достигнута на 6-е сут при общей продолжительности процесса 50 сут. Средняя плотность орошения цианистыми растворами в процессе выщелачивания руды составляла 150 л/(м²·сут). Для извлечения золота из продуктивных растворов использовали метод сорбции на активированный уголь [132].

По результатам полупромышленных испытаний ОАО «Иргиредмет» разработал технологический регламент на проектирование опытно-промышленной установки КВ производительностью 400 тыс.т/год окомкованной руды, на основании которого ФГУП «Сибгипрозолото» (г. Новосибирск) выполнил технический проект. В сезоне 2003 г ЗАО «Южурналзолото» на КВ был заложен рудный штабель окомкованной руды массой 120 тыс. т со средним содержанием золота 1,2 г/т. В процессе рудоподготовки по технологической схеме, приведенной на рис. 5.13, руду подвергали двухстадийному дроблению по классу — 35 мм, окомковывали со связующим компонентом — цементом из расчета 15 кг/т, укладывали стакером на заранее подготовленное гидроизоляционное основание, состоящее из глинного пленочного экрана и подстиляющего защитного слоя песчаного грунта. В основании штабеля была проложена система сбора продуктивных растворов, состоящая из 4 коллекторов, которые обеспечивали вывод дренируемых растворов из-под штабеля. Эти коллекторы были соединены с самотечными магистральными коллекторами, по которым растворы поступали в пруд золотосодержащих растворов [132].

При отсыпке 50 тыс. т руды начинали монтировать систему орошения, предназначенную для подачи и равномерного распределения по поверхности штабеля орошаемых растворов-реагентов. При дальнейшей отсыпке руды система орошения постоянно наращивалась. Поэтапно было введено в процесс цианирования 120 тыс. т руды. На Березняковском месторождении была использована система напорных эмиттеров (капельное орошение), которая состоит из гибких и жестких трубопроводов определенного диаметра с отверстиями. Достоинствами системы капельного орошения являются возможность точного регулирования подачи рабочих растворов-реагентов на рудный штабель, равномерность распределения их по всей площади штабеля, надежность штабеля, надежность эксплуатации. Такое регулирование подачи раствора позволяло рассчитать эффективные режимы фильтрации: с более интенсивной подачей растворов на участки со свежеложенной рудой и менее интенсив-

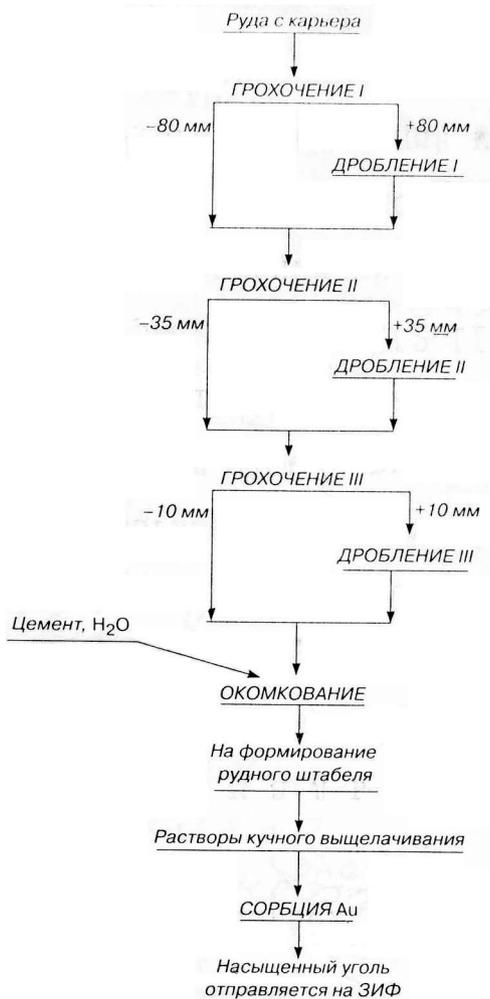


Рис. 5.13. Технологическая схема кучного выщелачивания золота на Березняковском месторождении.

ной на участки завершающей стадии выщелачивания, что позволяло уменьшить испарение цианистых растворов. Продолжительность полного цикла выщелачивания составляла 70 сут. Рудный штабель орошали цианистыми растворами с концент-

рацией цианида натрия 0,5 г/л, интенсивностью 160-200 л/(м²·сут), рН поддерживали на уровне 10,5-11,0 за счет подкрепления гидроксидом натрия обеззолоченных растворов.

Полученные в результате цианирования золотосодержащие растворы подавали в сорбционные колонны для извлечения золота. Сорбцию золота из продуктивных растворов КВ проводили на активированный уголь ЖХ 102 производства КНР в сорбционных колоннах конструкции Иргиредмета высотой 3,5 со средним диам. 2,0 м, оснащенных сливными клапанами, регулирующими подачу растворов и аэролифтами для перемещения угля. Для обеспечения максимального извлечения золота из продуктивных растворов и необходимой производительности КВ 500 тыс. т руды была смонтирована ветвь сорбции, состоящая из 3 колонн. Скорость восходящего потока 25-30 м³/ч обеспечивалась соотношением диаметров питающей магистрали и колонны, перепадом уровней установки колонн и регулированием объема подачи исходных растворов. Загрузка активированного угля в колонну составляла 3,5 т. Степень эффективности осаждения золота на уголь контролировали по содержанию золота в хвостах сорбции. При повышении содержания Au более 0,1 мг/л проводили перемещение угля с выводом насыщенного из головной колонны и загрузкой свежего угля в хвостовую колонну. Обеззолоченные растворы после предварительного грохочения и корректировки по цианиду натрия и рН направляли в емкость бедных растворов и далее на орошение рудного штабеля. Насыщенный по золоту уголь отправляли на Кочкарскую ЗИФ (г. Пласт) в действующий фабричный передел десорбции и регенерацию. В период отработки технологии КВ в сезоне 2003 г было получено 30 т насыщенного угля при средней емкости по золоту 1,4 г/кг, после переработки всей массы угля на ЗИФ получали более 40 кг золота в слитках.

Опытно-промышленные испытания технологии КВ из руды Березняковского месторождения практически полностью подтвердили параметры, рекомендуемые разработанной в ОАО «Иргиредмет» технологией КВ.

В сезоне 2004 г ЗАО «Южуралзолото» увеличил производительность КВ на Березняковском месторождении до 500 тыс. т/год руды.

Практика применения технологии КВ последних лет в России показала, что наиболее выгодным вложением средств в золотодобывающую промышленность является освоение технологии КВ золота из руд с низким содержанием, каким является Березняковское месторождение, а также забалансовых руд, лежащих хвостов обогащения и некоторых вскрышных пород, для которых другие методы экономически неприемлемы. Это связано еще и с тем, что в течение 1 года с момента освоения и эксплуатации технологии КВ можно окупить все затраты, понесенные золотодобывающим предприятием. Последнее обусловлено тем, что по отношению к 2004 году золото выросло в цене с 210÷220 долл. США/унция, до 1730 долл. США/унция, т.е. в 7,8-8,2 раза в 2011 году. Причем экономисты в связи с девальвацией доллара США предполагают 2÷3-х кратное увеличение рыночной стоимости золота в ближайшие годы. Поэтому капитальные затраты и себестоимость по технологии КВ значительно ниже фабричной, что позволяет быстрее использовать полученную прибыль для наращивания промышленных мощностей добычи золота.

5.2. Подземное выщелачивание золотосодержащих руд

Известны преимущества подземного выщелачивания (ПВ) пористых золотосодержащих руд неглубокого залегания перед открытыми разработками. Используя принцип подземного выщелачивания, требующий капиталовложений в 2-5 раз меньших по сравнению с традиционными способами, на 20-30 % меньшей себестоимостью, и быстрой окупаемостью затрат [131, 132], удастся организовать добычу золота из руд с любым его содержанием, в том числе и забалансовых руд, а также из блоков отработанных шахт старой закладки, целиков в разрабатываемых месторождениях и др. Весьма перспективно применение технологии скважен для подземного выщелачивания в месторождениях со сложными горно-геологическими условиями и даже в случаях глубокого залегания рудных тел (до 600-1000 м). На Украине к данному типу месторождений относятся место-

рождения золота Закарпатья: Мужиевское, Береговского района, Сауляк, Раховского района и др. Преимущества подземного выщелачивания руд заключаются в отсутствии вскрышных работ, выполняемых экскаваторами, которые наносят ущерб окружающей среде [130, 132], в возможности полной автоматизации технологического процесса выщелачивания золота, а также в способности проводить процесс выщелачивания на значительных глубинах (до 1500 м) залегания рудных тел [133, 134]. Для Украины, в связи с высокой агротехнической продуктивностью черноземов, перспективным является подземное выщелачивание золото- и серебросодержащих руд. Теория и практика разработки рудных месторождений сложной структуры в Украине, Казахстане и Российской Федерации рассмотрена в работе [135]. Скважинное подземное выщелачивание (СПВ) по [136] в настоящее время является доминирующим в уранодобывающей промышленности, в которой освоены технологические решения по отработке месторождений методом СПВ, включая технологию и технику сооружения скважин в разных природных условиях, включая низкую проницаемость руд, технику и технологию подачи и откачки растворов, а также переработки продуктивных растворов, рекультивации недр и др. Технология подземного (скважинного) выщелачивания золота из россыпей включает следующие технологические операции: сооружение скважин; перфорация обсадной колонны; гидро-разрыв пласта; закисление рудной массы; выщелачивание золота; осаждение золота на сорбционной колонне и др.

Принципиальная технологическая схема предприятия подземного выщелачивания приведена на рис. 5.14 [134]. Реагенты выщелачивания подаются в рудную зону по системе закачных технологических скважин. Поток реагента, который формируется с помощью системы откачных и нагнетающих раствор скважин, движется в направлении откачной скважины, растворяя полезные компоненты руд. Для выщелачивания золота применяют следующий состав раствора оксихлоридов: содержание гипохлорита по активному хлору от 8 до 16 г/л, концентрация $\text{NaCl} > 30$ г/л. Растворение золота протекает по реакции

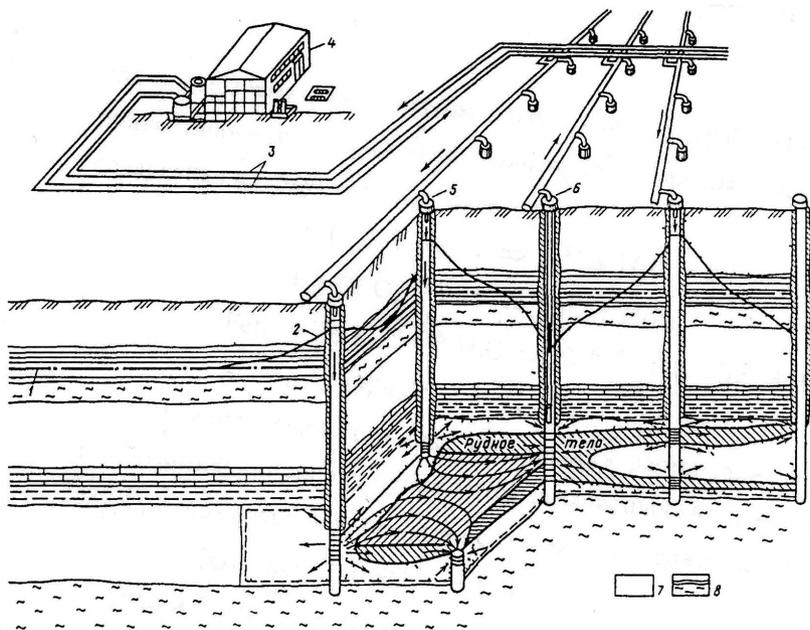


Рис. 5.14. Принципиальная технологическая схема предприятия подземного выщелачивания [134]: 1, 2 – уровень подземных вод соответственно статический и динамический; 3 – магистральные трубопроводы; 4 – установка по переработке продуктивных и приготовлению рабочих растворов; 5, 6 – скважины соответственно закачные и откачные; 7 – водоносные пески; 8 – водоупорные породы.

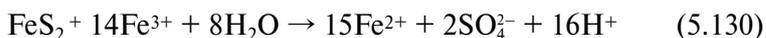
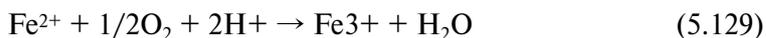
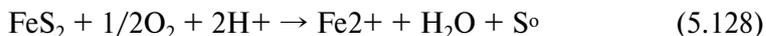


Выделяющаяся в кислой среде хлорноватистая кислота генерирует в растворе свободный хлор, который окисляет золото до трехвалентного состояния. Присутствие NaCl в растворе стабилизирует окисленное состояние иона Au(III) в растворе вследствие образования комплексного аниона

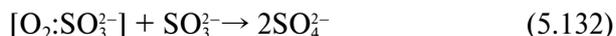


Способ подземного выщелачивания золота предложен в работе [137]. В данном случае обработку золотосодержащих

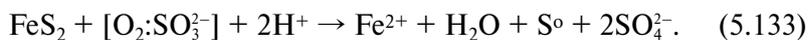
сульфидных и карбонатных руд осуществляют в две стадии: на первой стадии окисляют сульфиды или растворяют карбонаты, используя смесь кислородсодержащего газа и сернистого ангидрида, а на второй выщелачивают золото и другие благородные металлы водным раствором хлора. На первой стадии при растворении (окислении) сульфидов в водных растворах протекает следующая совокупность реакций



Влияние сернистого газа на скорость растворения сульфидов имеет каталитическую природу — образуется каталитически активный комплекс $[\text{O}_2:\text{SO}_3^{2-}]$. Образующийся комплекс склонен как к самоокислению по реакции



так и к переносу кислорода, который проявляет свойства атомарного



Образующиеся по уравнению (5.133) закисное железо и элементная сера далее окисляются по такому же механизму с образованием оксидного железа и сульфата. На каждый процент, содержащихся в руде сульфидов для их окисления требуется подавать в пласт 10 % раствор сернистой кислоты и 30 м³ воздуха на 1 т руды. Смешивание раствора сернистой кислоты с воздухом осуществляют в головке-смесителе каждой закачной скважины. Окисление сульфидов и других восстановителей

проводят при тщательном контроле его полноты, поскольку последнее обеспечивает последующее эффективное использование раствора хлора для окисления золота с минимальным расходом окислителя.

При рассмотрении карбонатов щелочноземельных металлов в оборотные растворы переходят ионы кальция и магния. Обратный раствор первой стадии подвергают очистке от солей гидрометаллургическим методом—осаждением гидроксидов или извлечением их катионным обменом, сочетающимся с окислением железа(II) $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$. Продуктивный золото-содержащий хлоридный раствор перерабатывают известными способами цементацией, сорбцией и электролизом. По окончании отработки пласта раствор для удаления хлора и его производных дезактивируют сернистым ангидридом и нейтрализуют щелочью, что в сочетании с низким солевым составом (1–1,5 г/л) определяет экологическую чистоту способа. В результате использования замкнутой системы — подземного выщелачивания повышается степень извлечения золота и сокращается удельный расход хлора. Причем способ позволяет вовлекать в отработку считавшиеся ранее нерентабельными месторождения тонкодисперсного золота.

При подземном выщелачивании в качестве окисляющего реагента используют также иодид-иодидные и бромид-бромидные системы. На рис. 5.15 схематически показано устройство завода, использующего для добычи золота процесс подземного выщелачивания золотосодержащей руды иодид-иодидными растворами [130]. В основе подземного выщелачивания золота из руд лежит химическая реакция



протекающая в рабочем растворе при контакте его с рудой под землей. Извлечение золота из рабочего иодид-иодидного раствора и его регенерацию осуществляют в мембранных двух секционных многоэлектродных электролизерах.

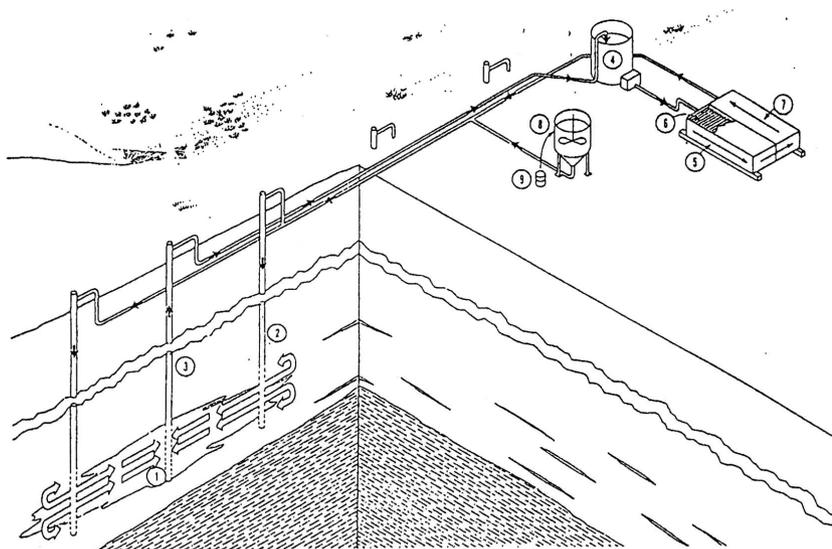
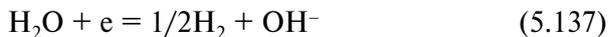


Рис. 5.15. Схематическое устройство завода, использующего для добычи золота подземное выщелачивание золотосодержащей руды иодид-иодидными растворами [130].

Извлечение золота из рабочего раствора осуществляют в катодном пространстве мембранного электролизера по электрохимической реакции



которой сопутствуют побочные реакции



Регенерацию рабочего иодид-иодидного раствора осуществляют в анодной секции мембранного электролизера по следующим реакциям:

$$2\Gamma^- = \Gamma_2^- + e, \quad (5.138)$$

$$3\Gamma^- = \Gamma_3^- + 2e, \quad (5.139)$$

$$\Gamma_2^- + \Gamma^- = \Gamma_3^-, \quad (5.140)$$

На рис. 5.15 показаны поперечный разрез и три из семи скважин рудного поля (позиция 1). Насыщенный золотом рабочий раствор с помощью насосов поступает по скважине 3 в емкость-сборник 4. Из сборника 4 раствор самотеком поступает в катодное пространство мембранного электролизера, где золото осаждается на объемных катодах 6 по реакции (5.135). Далее раствор поступает в анодное пространство 7, в котором протекают реакции (5.138) и (5.139). Элементарный иод из емкости 9 растворяют в воде, содержащей (Γ^-) по реакции (5.140) в миксере 8 для компенсации потерь иода. Раствор возвращается из анодного пространства 7 мембранного электролизера по скважине 2 в рудное поле 1 для выщелачивания золота после электрохимического окисления иодид-ионов (Γ^-) до трииодид (Γ_3^-) -ионов.

Следовательно, технологический цикл является замкнутым. На рис. 5.15 не показаны подвижный электрический генератор, насосная система, система водообеспечения и др. Исследования и расчеты показывают, что при строительстве гипотетического завода, использующего при подземном выщелачивании бедных золотосодержащих руд такие экологически «чистые» реагенты-растворители, как иодид-иодидные [130] и бромид-бромидные растворы [131], себестоимость золота при общих капитальных затратах 5 млн. 462,5 тыс. долл. при производстве 6,0 тонн золота/год составит лишь 3,72\$ США/г Au [131].

Следует отметить, что технология подземного выщелачивания широко используется в медной и, как отмечалось выше, в урановой промышленности, но из-за экологической опасности, связанной с применением цианирования, применение этого метода в золотодобывающей промышленности пока ограничено. Процесс подземного выщелачивания станет экономически и экологически целесообразным при получении золота только

при применении таких экологически чистых растворителей золота как тиокарбамид, тиосемикарбазид, тиосульфаты, SO_2 , бром, иод и легко подвергающегося дезактивации хлор и его производные и др.

Методология организации разработки золоторудных месторождений геотехнологическими методами – КВ и ПВ развита в работе [132]. Начальной стадией освоения объекта с использованием КВ или ПВ (при условии применения безцианидной технологии выщелачивания золота) является проведение экспериментальных работ – тестовых испытаний, укрупненных лабораторных испытаний для разработки базовой схемы технологии, затем в полевых условиях на площадке или в шахте месторождения для уточнения и отработки технологии. Завершает отработку технологии проведение опытно-промышленных испытаний. При этом оптимизируют параметры сооружений объектов для технологии КВ и ПВ (расположение сети скважин и технологические регламенты ПВ). Для КВ и ПВ золота выбирают наиболее приемлемые режимы сорбции, десорбции, регенерации сорбентов, электролиза или цементации. По результатам полевых испытаний разрабатывают наиболее приемлемый способ рекультивации зон отработки, нейтрализации вод, вмещающих пород и отработанных материалов. Далее на основе полученных данных составляют ТЭО и разрабатывают проекты строительства предприятий КВ или ПВ. При этом, производительность предприятия по золоту, необходимые объемы продуктивных растворов, расход реагентов рассчитывают для каждого конкретного объекта в зависимости от содержания металла в исходном сырье, концентрации металла в продуктивных растворах, технологических параметров ведения процесса. Наземный перерабатывающий комплекс геотехнологического предприятия может быть в стационарном и модульном исполнении со следующей производительностью по продуктивным растворам и выпуску золота в виде катодных осадков:

малое производство – $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ – 300 кг/год ;

среднее производство – $500 \text{ м}^3/\text{ч}$ – 1000 кг/год ;

крупное производство – $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$ – 10000 кг/год .

Особенностью геотехнологических процессов являются малые сроки проектирования и реализации проектов на практике. Продолжительность этапов освоения месторождения составляет: 8-10 мес. – проектирование геотехнологического предприятия по данным лабораторных и опытно-промышленных работ; 12-18 мес. – строительство предприятия кучного выщелачивания (с дробильным цехом). Продолжительность строительства предприятия шахтного подземного выщелачивания золота, с проходкой горно-подготовительных работ, составляет – 24-36 мес., а скважинного ПВ – 12-18 мес. Предприятия КВ выходят на проектную производительность за 24-30 мес., шахтного ПВ 36-42, а скважинного ПВ 24-30. При наличии строительной инфраструктуры в регионе возможно сокращение сроков строительства предприятий и освоения технологий производства золота на 20-30 % [138].

По данным [139] подземное выщелачивание получило наибольшее развитие в мире в варианте скважинной системы отработки руд непосредственно на месте залегания [140]. При ПВ подготовка месторождения, вскрытие продуктивного горизонта и извлечение металлов осуществляются путем выщелачивания через скважины, пробуренные с поверхности. Подача выщелачивающего раствора производится в систему закачных скважин, затем раствор фильтруется через рудный массив, а продуктивные растворы через систему откачных скважин извлекаются на поверхность и транспортируются на установку переработки растворов (рис. 5.16).

Основными преимуществами ПВ являются:

- подземное выщелачивание, отсутствие отвалов и хвостохранилищ, выводящих земли из севооборота;
- возможность отработки месторождений, приравненных к сильно обводненным породам;
- вовлечение в отработку бедных по золоту и серебру забалансовых руд;
- сокращение сроков ввода месторождений в эксплуатацию;
- возможность автоматизации всего процесса добычи золота и серебра в недрах и переработки технологических растворов на поверхности;

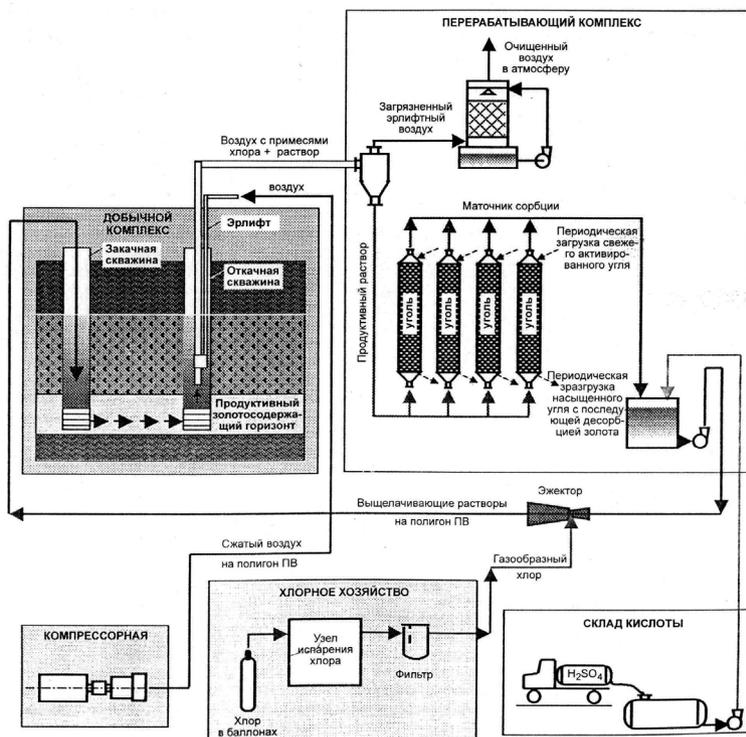


Рис. 5.16. Принципиальная схема подземного выщелачивания золота [139].

— значительное улучшение технико-экономических показателей отработки месторождений.

Предприятие по золотодобыче и разработке месторождений методом ПВ состоит из обычного добычного комплекса, системы транспортирования растворов, установки по переработке продуктивных растворов с получением металлического золота.

Комплекс переработки руд. Предназначен для эксплуатации объекта посредством подачи руд и выщелачивающих растворов, перевода полезных компонентов в жидкую фазу и извлечение продуктивных растворов на поверхность. Комплекс включает в себя технологические скважины, средства подачи выщелачивающих и откачки продуктивных растворов.

Система транспортирования растворов является связующим звеном между добычным и перерабатывающим комплексами и служит для разводки по скважинам выщелачивающих растворов, сбора и перекачки продуктивных растворов с участков выщелачивания на технологический узел.

В ее состав входят центральная и участковые насосные станции и трубопроводы для выщелачивающих, продуктивных и маточных растворов. Если для откачки растворов из скважин используют эрлифты, то в систему входят такие трубопроводы сжатого воздуха и компрессорные станции.

На перерабатывающем комплексе продуктивные растворы, проходя через сорбционные колонны, взаимодействуют с ионообменными материалами и сорбируются на их поверхности. После наступления предела насыщения осуществляется десорбция полезных компонентов с получением товарного десорбата — конечного продукта ПВ.

Кроме основных сооружений, предприятия ПВ имеют и вспомогательные объекты (ремонтно-механические мастерские или завод, складские помещения, гаражи, здания управления, бытового обслуживания и др.).

Принципиальная схема ПВ проверена более, чем сорокалетним опытом работы урановой промышленности и по состоянию на сегодня не нуждается в корректировке. В настоящее время в России по этой схеме в опытно-промышленном масштабе ведется ПВ золота см. рис. 5.16).

В связи с этим целесообразно рассмотреть некоторые наиболее важные аспекты производственно-технологического процесса ПВ золота, а также попытаться оценить сырьевую базу золота, применительно к использованию этого метода добычи.

Буровые установки для бурения технологических скважин должны обеспечивать, прежде всего качественный отбор керношламового материала для анализа, а также высокие скорости бурения с диаметрами, обеспечивающими максимально возможные дебиты откачных и приемистости закачных скважинных растворов.

На россыпных месторождениях для сооружения используют станки ударно-канатного бурения, позволяющие осуществ-

лять отбор материала для опробования. В качестве базовой установки для бурения скважин вращательным способом может быть использован станок УБВ-00, выпускаемый Щигровским машиностроительным заводом. В процессе строительства полигонов для работ по методу ПВ необходимо провести комплекс НИОКР по его адаптации для бурения технологических скважин (см. схему, рис.5.16).

При отработке технологических режимов сооружения скважин необходимо предусмотреть мероприятия по сохранению естественной проницаемости пород продуктивного горизонта, в частности необходимо использовать и совершенствовать существующие технические средства по раскольматации профилефитровых зон.

Выбор реагентов для выщелачивания. Наиболее безопасными в экологическом отношении для ПВ реагентами, по сравнению с цианидными, являются хлор-, иод- и бром-содержащие реагенты [140].

Хлоридное выщелачивание золота. В системе хлоридного выщелачивания золотосодержащих материалов обычно используются либо насыщенная газообразным хлором вода, либо кислота (соляная или серная), соль (хлорид натрия) и окислитель (гипохлорит калия или натрия, перманганат калия, диоксид марганца). Активным началом при растворении золота является образующийся в процессе реакции в указанной системе элементарный хлор. В кислом гипохлоритном растворе хлорид служит комплекссообразователем, хлор и HOCl —окисляющими агентами.

Основным потребителем хлора в золотосодержащем материале являются сульфиды, представленные в основном пиритом. С целью экономии хлора предлагается предварительно выработать сульфиды обратными растворами сульфата трехвалентного железа с регенерацией последнего кислородом воздуха на поверхности.

Преимущества хлоридной системы выщелачивания золота состоят в высокой окислительной активности реагентов, более глубокой переработке золотосодержащих материалов, обеспечивающих более высокое извлечение золота, доступности

реагентов и сравнительно низкой их стоимости, возможности получения реагентов на месте производства работ.

К недостаткам относятся необходимость использования коррозионностойкой аппаратуры по всей схеме, повышенный расход реагента на вмещающие породы, в также сложность переработки и утилизации растворов.

Иод-иодидная система выщелачивания золота [140]. В иод-иодидной системе иод необходим как окислитель, иодид – как комплексообразователь, создающий с золотом прочный комплекс. Иод-иодидная система имеет ряд преимуществ, таких как низкая токсичность, высокая стабильность растворенных комплексов и более низкий окислительно-восстановительный потенциал по сравнению с другими не цианидными системами выщелачивания золота.

Кинетика процесса выщелачивания золота в иод-иодидная системах выше, чем при цианидном выщелачивании, возможно выщелачивание золота из сульфидных минералов (марказит, халькоперит, кювеллин, пирит).

Бромидное выщелачивание золота [140] осуществляется с помощью соединения брома, получившего наименование гидантион. При использовании только гидантиона или в комбинации с ионом бромидна гидантионовые продукты могут окислять золото до растворимых солей.

Диметилгидантион – нетоксичная, биологически разлагающаяся молекула, которая не наносит вреда окружающей среде. Бромид – ион, по токсичности подобен хлориду натрия.

Проблема отделения тяжелых металлов при переработке хвостовых растворов в процессах с использованием гидантиона и бромидна решается простым осаждением известью.

Преимуществами иодидных и бромидных систем являются высокая кинетика растворения золота, особенно при осуществлении процесса в кислых средах, повышенная степень извлечения драгоценного металла, нетоксичность растворов при используемых для выщелачивания концентрациях. К недостаткам следует отнести коррозионную активность при использовании для выщелачивания кислых сред, повышенный расход

реагента на вмещающие породы, высокую стоимость растворителя [140].

При использовании дорогостоящих иодидного и бромидного способов необходима регенерация иода и брома. Это приводит к необходимости подбора недефицитных окислителей, что является непростой задачей. Тем не менее, использование иода и брома для подземного выщелачивания золота может оказаться весьма привлекательным в связи с возможностью их полной регенерации. При решении проблемы разработки технологии извлечения йода и брома из промышленных вод перспектива их использования становится реальной.

Сопоставление хлор-хлоридного способа с другими галогенидными стемами показывает его преимущества [140].

С точки зрения техники безопасности использование гипохлорита натрия по сравнению с жидким хлором более предпочтительно. Раствор гипохлорита натрия готовится непосредственно на участке работ электролизом водного раствора хлорида натрия. Электролиз можно вести как в непрерывном, так и в периодическом режимах.

При выборе реагентов в каждом конкретном случае следует оценивать их эффективность как в отдельном, так и в смешанном варианте. Критериями должны служить доступность реагента в необходимом количестве, эффективность извлечения золота, возможность регенерации и экологические последствия.

Использование при приготовлении растворов реагентов конечных химически чистых продуктов или их солей может сделать стоимость растворителей экономически неприемлемой для предприятия ПВ. Поэтому необходимо изучить технологию получения хлора, йода и брома на химических заводах и подобрать экономически приемлемый для ПВ передел, который обеспечит получение реагентов необходимого качества и выдержит транспортные расходы по его доставке к месту производства работ.

Исследование влияния концентраций реагента в выщелачивающих растворах, подбор эффективных окислителей, влияющих на ускорение процесса выщелачивания, метода подачи их в

пласт, выявление оптимального сочетания концентраций реагента и окислителя должны вестись постоянно на всех стадиях геологоразведочных и эксплуатационных работ.

Источником получения йода и брома могут служить воды нефтяных месторождений, содержащие от 15-20 мг/л йода и более 300-400 мг/л брома. Доведение содержания йода и брома в продуктах переработки до количеств, приемлемых для технологии ПВ золота, может оказаться экономически эффективным.

Предпроектные исследования на объектах ПВ [140]. Работам на месторождениях, рассматриваемых в качестве объектов для применения метода ПВ, должны предшествовать лабораторные исследования с целью определения минерального, химического, гранулометрического состава пробы, а затем технологические исследования.

На первом этапе технологических исследований для ускорения опытных работ и экономии рудного материала выполняется серия опытов по статическому (агитационному) выщелачиванию изучаемой пробы. Такие опыты позволяют на небольшом объеме рудного материала установить максимально достигаемую степень извлечения металла из конкретной руды. Как правило, время, достаточное для достижения равновесных концентраций реагирующих веществ, не превышает 1 сут. Для контроля хода процесса из всех или части сосудов целесообразно отбирать пробы раствора объемом 5-10 мл через 2, 4, 8, 24 и 48 ч и определять в них содержание золота. В конце опытов для всех растворов вычисляется показатель извлечения металла из руды.

Характеристика расхода реагентов по данным статистических опытов устанавливается только ориентировочно. Тем не менее, для качественного контроля конечного содержания растворителей в растворах целесообразно выполнение этих опытов.

Результаты статического выщелачивания являются ориентиром для выбора растворителей и диапазона их концентраций, с которым далее проводят испытания руд при фильтрационном режиме выщелачивания (второй этап).

Сущность фильтрационного выщелачивания заключается в фильтрации растворителя через пробу золотосодержащего мате-

риала, фиксации динамики выноса из него полезного компонента и выхода растворителя в фильтрующемся растворе, т.е. в получении так называемых «выходных кривых». На этом же этапе проводятся исследования по извлечению золота из растворов методами сорбции или осаждения [140].

С помощью лабораторных испытаний определяют показатели геотехнологических свойств золотосодержащего материала, к которым относятся:

- коэффициент фильтрации;
- степень извлечения металла из руды;
- отношение объема раствора к твердой массе (Ж:Т), необходимое для максимально возможного извлечения металла;
- затраты растворителя (в килограммах на 1 г извлеченного металла, в килограммах на 1 т обрабатываемой горно-рудной массы);
- средняя концентрация металла в продуктивных растворах, мг/л.

В процессе лабораторных испытаний уточняется схема переработки продуктивных растворов [140].

Кроме лабораторных испытаний, изучают фильтрационную неоднородность пород продуктивного горизонта, влияющая на гидродинамику фильтрационного потока, проводят геотехнологические картирование, моделирование гидродинамики технологических растворов, массопереноса в трехмерной области. Результаты лабораторных исследований и моделирования геофильтрационных процессов используют при составлении проекта работ на опытном участке ПВ, за которыми следуют опытно-промышленные работы, а затем и промышленная эксплуатация.

Геоэкологические исследования при ПВ [140]. Геоэкологические исследования на объектах ПВ осуществляются на стадиях разведки, эксплуатации и ликвидации месторождений.

На стадии разведки изучаются природные геоэкологические условия месторождения, способствующие надежной изоляции технологических растворов в продуктивном горизонте, обеспечиваемой благоприятными сейсмическими, геоструктурны-

ми, литолого-фациальными, геохимическими, гидродинамическими и гидрогеохимическими природными факторами.

Геоэкологические исследования на стадии эксплуатации должны включать в себя изучение характера изменения геологической среды под влиянием техногенных процессов, изучение процессов формирования химического состава и физико-химических свойств вод остаточных технологических растворов, разработку системы надежного контроля распространения технологических растворов в гидрогеологической системе.

Геоэкологические исследования на стадии ликвидации комплекса рудников ПВ должны обеспечить прогнозирование распространенных технологических растворов во внешнюю среду на основе мониторинга подземных вод, изучение продолжительности, механизма и глубины процессов самоочистки загрязненных вод на геохимических барьерах, возникающих под влиянием изолирующих геохимических свойств геологической среды, и обоснование выбора способов восстановления природной геоэкологической обстановки, в том числе и восстановления качества подземных вод.

Сырьевая база золота для ПВ. Сырьевая база золота, отработка которой целесообразна методом ПВ, практически является неизученной.

Существуют две группы объектов, перспективных для отработки методом скважинного ПВ, природные и техногенные.

К природным относятся россыпные месторождения различных типов [2]:

- россыпи элювиальных кор химического выветривания и карстовоэрозионных депрессий;
- аллювиально-пролювительные россыпи мелкого и тонкого золота (россыпи аллювиально-гетерогенных толщ повышенной мощности);
- аллювиальные россыпи крупных долин;
- прибрежно-морские россыпи древних береговых зон на континенте.

К техногенным – целиково-остаточные и отвальные техногенные россыпи (эфели переработки россыпных месторожде-

ний, в которых сосредоточены сотни миллионов тонн золотосодержащих песков, и хвостохранилища золотоизвлекательных фабрик с запасами от единиц до десятков тонн золота).

Все эти типы россыпей объединяют примерно 4000 месторождений, из которых в настоящий момент отработано и находится в эксплуатации примерно 1100 объектов.

Элювальные россыпи [140]. Конечная стадия существования коренных месторождений — их преобразование в элювий. Следовательно, элювиальные россыпи можно рассматривать как топографически не смещенные рыхлые образования, включающие то или иное количество рудных минералов. Это — площадные золотоносные коры химического выветривания. Особенностью данного типа россыпей является мощность оруднения (до нескольких десятков метров). В зависимости от формы нахождения золота в коре выветривания выделяется два подтипа: со значительным содержанием шлихового» золота (до 60 %) и с преимущественным содержанием тонкого и тонкодисперсного золота (70-80 %). Последний подтип является основным объектом для геотехнологических способов отработки. Основные месторождения данного типа сосредоточены на Южном Урале (Гагарское, Шульгинское и др.) и юге Западной Сибири (Егорьевское) [140].

На месторождениях данного промышленного типа золото приравнено к песчано-глинистым и деревяно-глинистым породам. Содержание алевритоглинистых частиц в них достигает 35 %, что говорит об очень низких фильтрационных свойствах золотосодержащих руд. Коэффициент фильтрации (Кф) в редких случаях бывает выше 1 м/сут. Однако относительно высокие содержания золота в них и большие мощности позволяют вести отработку объектов данного промышленного типа системами ПВ с близко расположенными технологическими скважинами (расстояние между скважинами — 5-10 м). На долю элювиальных россыпей приходится примерно 10 % учтенных запасов россыпного золота [140].

Алювиально-пролювиальные россыпи мелкого и тонкого золота (на их долю приходится примерно 5 % учтенных запасов) пред-

ставляют собой перемещенные или размытые и переотложенные золотоносные коры выветривания. Россыпи объединяются общими чертами строения — большими мощностями продуктивных горизонтов, достигающими нескольких десятков метров, чередованием в разрезе несортированных осадков, низким содержанием золота.

В настоящее время промышленная значимость данного типа россыпей определяется содержанием золота фракции +0,25 мм. Если его количества достаточно для рентабельной отработки гравитационными методами, то россыпь разведуют и разрабатывают, несмотря на значительный снос тонкого и тонкодисперсного золота. Основной особенностью подобных россыпей является высокая глинистость золотоносных пород — свидетельство их низких фильтрационных свойств. Поэтому основным критерием их оценки являются проницаемость разреза и доступность золота для выщелачивающих растворов. Если золотоносный пласт обводнен и позволяет получать около 1 м³/ч раствора с одной технологической скважины, месторождения можно относить к перспективным для отработки методом ПВ.

Эти россыпи являются основным сырьевым ресурсом для метода ПВ и при благоприятном опыте его применения могут быть вовлечены в промышленную отработку, что позволит увеличить активные запасы за счет большого числа объектов, отрицательно оцененных и неразведанных из-за значительных глубин и значительного количества тонкого и тонкодисперсного золота.

Основные россыпи данного промышленного типа находятся на юге Якутии, в Приамурье (бассейны Джилинды, Нагима и др.).

Аллювиальные россыпи крупных долин [140] составляют наиболее представительный промышленный тип месторождений, на его долю приходится 84 % учтенных запасов россыпного золота. Общей особенностью данного типа является привязка золота к четко выраженным продуктивным пластам малой мощности, залегающим в низах разреза речных отложений и верхней разрушенной части подстилающих их коренных пород (плотик). Пласт может хорошо выделяться и в толще рыхлых отложений (висячие пласты).

По глубине залегания аллювиальные россыпи разделяются на мелкозалегавшие (до 25 м) и глубокозалегавшие «погребенные» (более 25 м). Первые успешно от разрабатываются непосредственно дражным и открытым раздельным способом. Отработка вторых горным способом проблематична и требует больших капитальных вложений. Однако эти россыпи при невысоком содержании крупного золота могут быть успешно отработаны методом ПВ.

Основные объекты данного промышленного типа пригодны для ПВ. Они располагаются во всех россыпных золоторудных районах России. Наиболее перспективными являются месторождения Читинской и Иркутской областей.

Прибрежно-морские россыпи, на долю которых приходится около 1 % учтенных запасов россыпного золота, включают комплекс образований, сформированных процессами, связанными с деятельностью моря. Характерной особенностью россыпей является небольшая мощность рудоносных пластов, заключенных среди довольно мощных, хорошо проницаемых прибрежно-морских отложений. Золотосодержащие зоны этого генетического типа месторождений могут успешно отрабатываться методом ПВ. Типичным представителем прибрежно-морских россыпей является Рывеевская россыпь на Чукотке [140].

Техногенные россыпи образуются в результате неполной отработки месторождений любых генетических типов. Среди них различаются остаточные целиковые и отвальные. Общей чертой этих россыпей являются небольшая глубина залегания, однородный сортированный материал, их слагающий, преимущественно тонкое и тонкодисперсное золото. При невысоком содержании восстановителей такие «россыпи» могут успешно отрабатываться методом ПВ. При оценке перспектив применения ПВ золота необходимо обратить внимание на потерю мелкого тонкого золота при опробовании россыпей.

В погребенных россыпях при их разведке опробование, как правило, осуществляется шлиховым методом и тонкодисперсное золото в шлих не попадает. Так, при изучении нижних горизонтов погребенных россыпей долины р. Большой Куранах

были сопоставлены данные опробования продуктивных отложений шлиховым методом и пробирным анализом (763 пробы). По данным шлихового опробования среднее содержание золота составило 170 мг/м³, по данным пробирного анализа – более 800 мг/м³ [141]. Для технологии ПВ не улавливаемое гравитационными методами золото является весьма подходящим материалом.

В последнее время на страницах печати появляются публикации, посвященные потерям золота при традиционном опробовании. Мнение о широком распространении мелкого (-0,25...+1 мм) и тонкого (-0,1 мм) золота и значительных его потерях при первичном обогащении на традиционном оборудовании стало общепринятым. Ресурсы мелкого и тонкого золота только в техногенных россыпях оцениваются в несколько тысяч тонн [141].

Прямое сопоставлении результатов традиционного (лоткового) и инструментального опробования скважин ударно-канатного бурения на одном из участков россыпного месторождения золота позволило при использовании данных инструментального опробования значительно увеличить содержание золота в подавляющей части заверенных интервалов в 1,3-1,9 раза увеличить мощность пласта, существенно увеличить вертикальный запас золота по конкретным скважинам и снизить коэффициент вскрытия [142].

Увеличение мощности произошло в основном за счет вовлечения в пласт отложений, первоначально квалифицированных как торфа. В целом распределение золота в разрезе по данным инструментального опробования более однородное.

Уже на стадии разведки россыпей согласно действующим инструкциям из пробы удаляется галечный и эфельный материал, что приводит к полному удалению связанного золота. Дальнейшая промывка в лотках или бутарах, сопровождающаяся отмучиванием пробы, приводит к почти полному смыву мелких и тонких частиц золота.

Анализ публикаций, посвященных тонкому золоту российских россыпных месторождений, приводит к выводу о том, что в большинстве россыпей потери приближаются к 70 % и таким

образом, общие запасы золота в россыпях России остаются значительными [143].

Приведенные данные говорят о больших перспективах добычи золота методом ПВ из забалансовых запасов, применительно к современной технологии обработки объектов.

На сегодняшней стадии изученности минерально-сырьевой базы золота по отдельным регионам можно однозначно выделить лишь некоторые месторождения для обработки методом ПВ. Но с уверенностью можно сказать об экологической, а возможно, и экономической предпочтительности ПВ перед традиционными методами обработки россыпей в рассматриваемых ниже регионах.

Свердловская область. На территории области на Гагарском месторождении впервые в России начались работы по ПВ золота. По своим горно-геологическим характеристикам Гагарское месторождение является идеальным объектом для ПВ. Коэффициент фильтрации руд находится в пределах 1-3 м/сут. Мощность окисленных руд в контуре эксплуатационных блоков достигает 40 м. Весь продуктивный горизонт обводнен. Золото преимущественно мелкое. К настоящему времени здесь добыто около 500 кг золота. В качестве реагента используется хлорная вода [144].

Маминское месторождение. Выбор этого объекта для работ методом ПВ определен рядом благоприятных факторов:

- большая часть золотосодержащих зон относится к умеренно и хорошо проницаемым с $K_{\phi} = 0,5-10$ м/сут;
- уровень грунтовых вод расположен на относительно небольшой глубине от поверхности (10-20 м);
- все золотосодержащие зоны представляют собой пластовые поверхностные залежи большой мощности, весьма благоприятные для ПВ.

Итоги опытных испытаний ПВ показали перспективность применения метода на месторождении [144].

Икрянское месторождение относится к коре выветривания. Золотосодержащая кора полностью обводнена, перекрывающие ее делювиально-аллювиальные отложения имеют высокую про-

ницаемость. Учитывая достаточно большую мощность руд и их высокую фильтрационную неоднородность, была организована фильтрационная система с послойной переработкой массива. Для проработки верхнего слоя использовали траншеи. Высокая проницаемость перекрывающих пород оказала негативное влияние на результаты испытаний: в ходе опыта имело место активное горизонтальное растекание. Технологические растворы до продуктивного горизонта не дошли [143].

Гумешевское месторождение меди с попутным золотым оруднением эксплуатировалось 300 лет. За время эксплуатации рудоносный массив превратился в пространство, нарушенное огромным числом подземных горных выработок. В настоящее время идет подготовка месторождения к отработке методом ПВ в соответствии с техническим проектом, учитывающим влияние горных выработок на гидродинамику технологических растворов [143].

Месторождение Долгий мыс. Золотосодержащие тела имеют различную пространственную форму, мощность коры выветривания от 40 до 110 м. При ПВ в качестве растворителя был выбран гипохлорит натрия, раствор которого готовили непосредственно на месте работ электролизом водного раствора хлорида натрия. Опыт работы показал, что использование электролиза непосредственно повысит технико-экономические показатели.

В целом по результатам опытных работ в Свердловской области можно сделать важный вывод о том, что коры выветривания являются одним из наиболее перспективных типов месторождений для ПВ [143].

Челябинская область. В настоящее время сырьевая база золотодобывающей промышленности области представлена 39 месторождениями с разведанными запасами, в том числе 6 месторождениями рудного золота и 33 – россыпного. На долю россыпного золота приходится 27 % промышленных запасов. Оцененные прогнозные ресурсы составляют по россыпному золоту 40 % общих промышленных запасов. Одно из приоритетных направлений развития золотодобывающей промышленно-

сти – выявление месторождений с нетрадиционным типом руд, пригодных для извлечения драгоценных металлов методами подземного и кучного выщелачивания [144].

Иркутская область. За более чем полуторавековую историю золотодобывающей промышленности здесь добыто более 1300 т драгоценного металла. В последние годы ежегодно добывается 15-16 т. Добыча россыпного золота ведется на 110-120 россыпных объектах Бодайбинского района (96 % областного объема добычи) и 9-11 россыпях Мамско-Чуйского, Нижнеудинского, Качугского и Усольского районов. Ленский золотonosный район обладает значительными прогнозными ресурсами россыпного золота (по категории P_3 – более 100 т) в неизученных частях долин. Еще более 100 т прогнозных ресурсов золота категории P_3 сосредоточено в техногенных россыпях [145].

Применение метода ПВ на золотonosных объектах в области имеет большую перспективу, особенно при разработке глубоко-залегающих и забалансовых россыпей.

Читинская область. В качестве областных объектов для ПВ золота могут рассматриваться погребенные россыпи, эфельные и дражные отвалы россыпей, хвостохранилища золотоизвлекательных фабрик. ВНИИХТ рекомендованы для отработки 10 погребенных россыпей с общими запасами более 11 т, которые могут быть увеличены за счет мелкого и тонкого золота, не учтенного при подсчете запасов золота в 1,5-2,0 раза (таблица 5.5) [143].

Техногенные отходы образованы ГОКаами «Балейзолото», «Амзарзолото», рудниками «Дарасун», «Любовь», «Усть-Кара». Хвосты гравитационно-флотационного обогащения на всех этих предприятиях содержат от 0,35 до 1,79 г/т золота. Многие из них заслуживают первоочередного изучения и освоения. В хвостохранилищах находится 54,3 млн. т отходов [146, 147]. В частности, на Балейском месторождении по данным австралийской компании «Балголд» запасы материала золотосодержащих хвостов ЗИФ-1 составили по категории C_1 – 12 535,5 тыс.т, по категориям $C_1 + C_2$ – 15 030 кг. Средняя глубина хвостохранилища – 11,0 м.

«Золотая» Республика Саха (Якутия). На начало 2002 г минерально-сырьевая база золота была представлена 794 месторож-

**Таблица 5.5. Объекты Читинской области, пригодные
для отработки методом ПВ [143]**

Месторождение	Запасы категорий C ₁ +C ₂ кг	Мощность торфов, м	Содержание золота, г/м ³	Мерзлота, % объема песков	Степень освоения
Залгатуйское	457	36-41	2,669	62,0	Резерв.
Широкинское (глубоко залегающий пласт)	805	15,7–27,5 (22,5)	2,414	98,4	Мелкозалегающий пласт отработан.
Данду-Хунгарук двухпластовое (нижний пласт)	1289	8–22 (15)	1,334	Талая	Верхний пласт отработан.
Джармагатай (глубокозалегающий пласт)	970	19,0–37,5 (33)	1,158	Талая, местами вялая мерзлота	Верхний пласт отработан до 1951 г.
Мельничная	908 – для дражной отработки верхней части и 420 – для раздельной в нижней части	От 4,1 в верхней части до 24 в нижней части	0,112–17,851 (на пласт) 0,015–4,32 (на горную массу)	30,0	Проведены разведочные работы ударным бурением и проходкой шурфов.
Шахтама, двухпластовая россыпь (нижний пласт)	1822	5–22 (9,5)	0,607	31,6	Резерв. Оба пласта имеют участки с отработками прошлых лет.
Казаковская терраса, погребенная однопластовая россыпь	1799	13,3–46,0 (31,7)	В блоках 2,1–9,1 (среднее – 3,698)	83,0	Резерв
Балахна, однопластовая погребенная россыпь	483 з/6-351	20,6–27 (22,8)	В блоках 2,37–8,8 (среднее –4,552) 1,606*	84,0	Резерв
Средняя Борзя, двухпластовая (нижняя залежь)	1449	6–16	1,5	27,0	Верхняя часть отработывалась с 1961 г. по настоящее время.
Нукен	308	0,5–7,0 (3,1)	0,478	Развита спорадически	Детальная разведка 1989–1997 гг.
Итого:	11041				

*Забалансовые запасы

дениями, в том числе 735 россыпными, 57 коренными и двумя комплексными.

Россыпные месторождения относятся в основном к категории бедных с содержанием золота от 200 мг/м³ до 1 г/м³, реже до 1,5–2,0 г/м³. Среднее содержание на разрабатываемых объектах составляет 0,81 г/м³. Основные запасы россыпного золота (до 70 %) сосредоточены в Южной Якутии. Тенденция ухудшения горно-геологических условий (большая мощность торфов, наличие таликовых зон и др.) оставляет не востребуемыми некоторые крупные погребенные россыпные месторождения, такие как Нерское и Адычанское [148]. Имеются все условия для развития работ по методу ПВ.

Хабаровский край. На территории края учтены запасы по 372 месторождениям золота, из них только 19 относятся к коренным.

В Николаевском районе в 1999–2000 гг. открыты глубокозалегающие россыпи Соболиной группы с высокими содержаниями золота и суммарными запасами 4 т. На юге края открыт новый золотоносный узел Болотистый с суммарными запасами более 5 т.

В 2000 г. в старейшем Софийском золотороссыпном районе оценена техногенно-алювиальная россыпь р. Агда с запасами более 1 т [149–151].

Подводя итог можно сделать следующие выводы:

- ПВ является экологически чистым методом по сравнению с традиционными методами обработки россыпных месторождений золота;
- технология производства работ, от разведки месторождения до ликвидации горнодобывающего предприятия, сопровождается мероприятиями по защите и охране окружающей среды;
- используя метод ПВ, можно вовлечь в обработку глубокозалегающие россыпные месторождения, запасы которых при применении современных методов разработки относятся к забалансовым;
- сырьевая база россыпного золота за счет извлечения тонкого и мелкого золота, обязательно переходящего в продуктивные

- растворы ПВ, может быть существенно увеличена;
- перед геологами, технологами, машиностроителями и работниками золотодобывающей промышленности стоят весьма важные задачи, решение которых поднимет на более высокий уровень технику и технологию ПВ и повысит эффективность добычи золота.

Интерес к добыче золота методом подземного выщелачивания (ПВ), усиливающийся в последние годы, связан с возможностью выгодно добывать золото из бедных забалансовых руд при минимальных капиталовложениях. По сравнению с традиционными методами добычи (гравитационное обогащение, амальгамирование, кучное выщелачивание [152, 153]), основанными на применении трудоемких и дорогостоящих горных работ и требующими обязательного проведения природоохранных мероприятий по рекультивации вовлеченных в производство земель ПВ предполагает более высокую культуру производства. Процессы ПВ и последующей переработки продуктивных растворов легко автоматизируются, требуют минимального числа механизмов и операторов. В результате избавления от опасного и тяжелого труда в карьерах или под землей создаются комфортные условия, отвечающие требованиям охраны труда. Обеспечивается сохранность природного ландшафта, предотвращается загрязнение воздушного и водного бассейнов промышленными выбросами и стоками. Для растворения золота используют или испытывают методы цианидного, хлорного, тиокарбамидного, тиосульфатного, аммиачно-тиосульфатного, сульфитного, бромидного, иодидного выщелачивания [154, 155]. Наиболее широко применяющееся цианидное выщелачивание имеет, наряду с возможностью достижения высокой степени извлечения золота даже из сравнительно бедных, труднообогатимых руд, существенные недостатки – сильную токсичность применяемых реагентов и как следствие высокую экологическую опасность производства, необходимость жесткого контроля за производственными выбросами и их тщательное обезвреживание. В этом плане существенными преимуществами обладает метод хлорного выщелачивания (гидрохлорирова-

ния), основный на окислительной способности активного хлора и комплексообразующей способности хлорид-ионов по отношению к золоту в выщелачивающих растворах. Метод позволяет извлекать золото с высокой скоростью, значительно превышающей скорость растворения золота при цианировании, что приводит к увеличению технико-экономических показателей. К важным достоинствам процесса гидрохлорирования следует отнести возможность его интенсификации, доступность, низкую стоимость и сравнительно малую токсичность используемых реагентов, а также самопроизвольное обезвреживание (нейтрализацию) активного хлора в природных условиях. Положительные стороны гидрохлорирования обусловили в последнее время применение этого процесса в опытно-промышленных масштабах для подземного выщелачивания золота из руд месторождения Маминское [157] и Долгий мыс [158] Свердловской области. Результаты испытаний показали перспективность и экономическую выгодность добычи золота таким способом.

Внедрение технологии ПВ в практику добычи золота связано с поиском новых сырьевых объектов, удовлетворяющих условиям ПВ. Поисковые геолого-геофизические исследования выявили перспективность использования ПВ на золоторудных месторождениях. Крутопадающая рудная зона участков характеризуется сравнительно низким содержанием золота, высокой степенью неоднородности, прерывистостью небольших по простиранию рудных тел.

Промышленное использование метода ПВ для переработки руд со сравнительно низким содержанием золота, залегающих в сложных горно-геологических условиях, в значительной степени определяется совершенством технологии извлечения из продуктивных растворов драгметаллов, их концентрированием и степенью очистки с получением готовой продукции. Эта задача осложняется тем, что при ПВ из руд с низким содержанием золота часто образуются бедные продуктивные растворы со сравнительно высокой минерализацией. Так, при проведении опытных испытаний технологии ПВ в растворе [174] на участке

месторождения Васин, среднее содержание золота в продуктивных растворах составило 0,26 мг/л, минерализация – 15-18 г/л, остаточная концентрация активного хлора – 0,15-0,25 г/л. Применение известных осадительных методов для выделения золота из таких растворов [153] приводит к значительному увеличению удельных затрат на производство золота, а также к ухудшению экологических показателей. Потому на практике для извлечения элементов из бедных продуктивных растворов ПВ сложного состава наиболее целесообразно применение сорбционной технологии.

Золото извлекают активированными углями различных марок для количественного выделения и концентрирования золота из растворов сложного состава [159]. С целью выбора сорбента для эффективного извлечения золота из продуктивных растворов в ОГК изучают кинетическую зависимость степени сорбции золота различными углями в статическом режиме [153] и использованием углей следующих марок: АГ-3, БАУ, активированный кокосовый уголь, тюльганский бурый уголь, пермский бурый гранулированный уголь, каменный уголь, древесный (березовый) уголь.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 5.17 [152]. Из рис. 5.17 видно, что наилучшими сорбционными свойствами при одинаковом соотношении твердой массы угля и объема раствора (Т:Ж) обладает активированный уголь АГ-3, для которого степень извлечения золота достигает 85-90 % за 1,5-2,0 ч контакта с раствором при соотношении Т:Ж = 1:500. увеличение соотношения Т:Ж способствует ускорению процесса. Так, при Т:Ж = 1:50 степень сорбции золота из продуктивных растворов составляет более 90 % уже через 1 ч контакта раствора с углем.

Все остальные угли обнаруживают гораздо меньшую сорбционную способность: за тот же период времени (1,5 ч) степень извлечения золота на угле БАУ, применяемом для водоподготовки, не превышает 50 %, на кокосовом и пермском буром угле – менее 35 %, на буром угле Тюльганского месторождения – менее 15 %, на древесном угле золото не сорбируется.

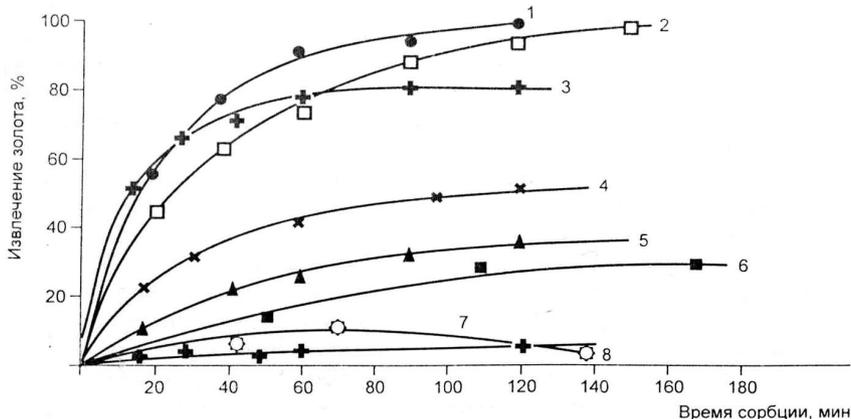


Рис. 5.17. Кинетика сорбции золота различными углями [152]
 1 – активированный уголь АГ-3, Т:Ж = 1:50; 2 – активированный уголь АГ-3, Т:Ж = 1:500; 3 – каменный уголь с угольной пылью, Т:Ж = 1:50; 4 – уголь марки БАУ, Т:Ж = 1:500; 5 – кокосовый уголь, Т:Ж = 1:500; 6 – бурый пермский уголь, Т:Ж = 1:500; 7 – тюльганский бурый уголь (фракция +0,63), Т:Ж = 1:500; 8 – каменный уголь, предварительно отмытый от угольной пыли, Т:Ж = 1:50.

Отдельно следует отметить высокую степень сорбции на каменном угле, содержащем пылевидные частицы (взвеси). За 1,5-2,0 ч сорбция золота достигает 77-60 % при соотношении Т:Ж = 1:50. Было обнаружено, что после отмывки от взвесей каменный уголь практически перестал сорбировать золото при таком соотношении Т:Ж. Очевидно, золото сорбируется за счет поверхностной хемосорбции на мелких частицах угля, которые трудно улавливаются и могут проскакивать в закачные растворы и скважины.

Параллельное отслеживание процесса выщелачивания («нейтрализация») избыточного активного хлора в растворах при контакте с углем показало, что степень нейтрализации активного хлора коррелирует со степенью извлечения золота (рис. 5.18).

Самая высокая нейтрализующая способность у активированного угля АГ-3 (в течение 1 ч – 100 %), у каменного угля со взве-

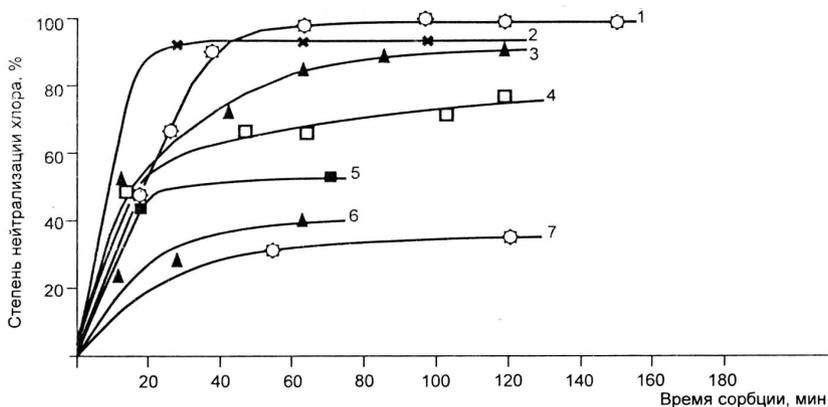


Рис. 5.18. Скорость нейтрализации остаточного активного хлора [152] в продуктивном растворе различными углями

1 – активированный уголь АГ-3, $T:Ж = 1:500$; 2 – каменный уголь с угольной пылью, $T:Ж = 1:50$; 3 – каменный уголь, предварительно отмытый от угольной пыли, $T:Ж = 1:50$; 4 – уголь марки БАУ, $T:Ж = 1:500$; 5 – тюльганский бурый уголь (фракция +0,63), $T:Ж = 1:500$; 6 – древесный уголь, $T:Ж = 1:500$; 7 – бурый пермский уголь, $T:Ж = 1:500$.

сями за тот же период – более 90 % (без взвесей – около 80 %), у угля БАУ – более 60 %, остальные – от 30 до 50 %.

Для определения максимальной статистической емкости (СЕ) угля АГ-3, имеющего наилучшие сорбционные свойства, была построена изотерма сорбции золота из продуктивных растворов ПВ. Различные навески угля помещались в продуктивный раствор заданного объема и выдерживались при периодическом перемешивании в течение 1 сут до достижения равновесия. Затем раствор отделялся от угля и анализировался на содержание золота. По результатам анализа рассчитывалась емкость угля по золоту. Построенная по полученным результатам изотерма сорбции представлена на рис. 5.19 (кривая 1). Из рис. 5.19 следует, что изотерма имеет S-образный характер, вследствие чего золото из растворов с малым содержанием почти не сорбируется, наблюдается низкая статистическая емкость угля АГ-3 по золоту в области невысоких концентраций золота в растворе.

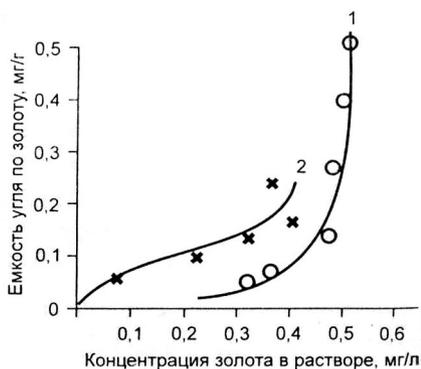


Рис. 5.19. Изотерма сорбции золота из продуктивных растворов углем А-3 [152]:
 1 – концентрация активного хлора в продуктивном растворе – 0,25 г/л;
 2 – концентрация активного хлора в продуктивном растворе – 0,25 г/л.

Возрастание СЕ угля свыше 0,05 мг/г происходит лишь при концентрациях золота в продуктивных растворах более 0,3 мг/л.

С целью установления влияния активного хлора, присутствующего в продуктивных растворах, на сорбционную емкость угля снимали изотерму сорбции золота из раствора с концентрацией активного хлора на порядок меньший, чем в посту-пающем с опытной установки продуктивном растворе. Для этого продуктивный раствор был разбавлен водой в 10 раз и доукреплен стандартным раствором золота и хлоридом натрия до концентраций, близких к содержанию в продуктивном растворе. Затем проводили исследования по методике, аналогичной вышеописанной. Построенная изотерма сорбции представлена на рис. 5.19 (кривая 2).

Сравнительный анализ изотерм показал, что с уменьшением концентрации активного хлора в растворах СЕ угля по золоту увеличивается, тем не менее имеет по-прежнему низкие значения. Так, СЕ угля при сорбции из продуктивных растворов с концентрациями золота 0,2-0,4 мг/л составляет 0,15-0,2 мг/г. Следует ожидать, что при сорбции золота из продуктивных растворов на АГ-3 в динамическом режиме емкость угля будет иметь более высокие значения. Однако полученные данные позволяют предполагать, что золото в колонне с активированным углем будет распределяться неравномерно: емкость угля по

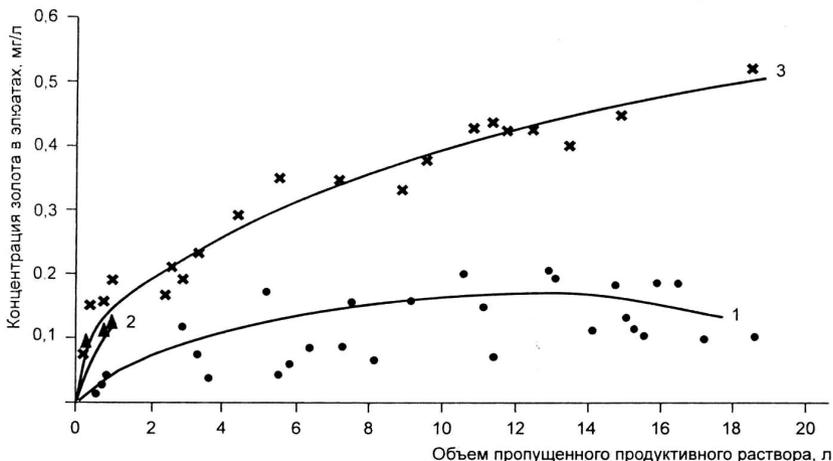


Рис. 5.20. Динамика сорбции золота из продуктивных растворов на угле АГ-3.

- 1 — при объемной скорости подачи продуктивного раствора 8 об/ч;
 2 — при объемной скорости подачи продуктивного раствора 25 об/ч;
 3 — при объемной скорости подачи продуктивного раствора 35 об/ч.

золоту будет увеличиваться в направлении движения раствора по мере нейтрализации активного хлора углем в поступающем растворе.

Моделирование процесса динамической сорбции золота из продуктивных растворов авторы [152] проводили в лабораторных условиях в колонке диаметром 10 мм, в которую загружали уголь АГ-3 до высоты слоя сорбента, равной 140 мм (масса угля 7,84 г). Через колонку сверху вниз пропускался продуктивный раствор с заданной объемной скоростью, собирались и анализировали на содержание золота элюаты различного объема.

Исследовали сорбционное извлечение золота в колонке с углем АГ3. На рис. 5.20 показано, что увеличение объемной скорости пропускания раствора через колонку с углем от 8 до 25 об/ч и выше приводит к значительному увеличению концентрации золота в элюатах, что существенно снижает степень

извлечения золота в процессе динамической сорбции. Так, при пропускании первых 40-50 объемов продуктивного раствора на 1 объем угля с объемными скоростями 8; 25 и 35 об/ч средняя степень сорбции золота составила соответственно 92; 82 и 75 %. Таким образом, был сделан вывод, что для достижения максимального извлечения золота и максимальной емкости угля скорость фильтрации растворов через колонны должна быть не более 8 об/ч. По мере пропускания продуктивного раствора через колонну наблюдали снижение степени сорбции золота, зависящее как от объема пропущенного раствора, так и от содержания золота в продуктивном растворе.

С целью определения динамической емкости (ДЕ) угля продуктивный раствор пропускали через колонку объемной скоростью 8 об/ч до выравнивания концентраций золота в поступающем продуктивном растворе и элюате. При этом расчетная ДЕ угля по золоту составила 0,515 мг/г.

Проведены испытания сорбции золота из продуктивного раствора углем АГ-3 в опытно-промышленном масштабе. Для этого на участке месторождения Васин была смонтирована установка, включающая сорбционную колонну в полимерном исполнении с внутренним диаметром 0,4 м и высотой 3,0 м. Через загруженные в колонну 260 кг активированного угля АГ-3 пропускали снизу вверх продуктивный раствор с объемной скоростью 2-3 м³/ч до выравнивания концентраций золота в поступающем и вытекающем из колонны растворах. После разгрузки колонны был проведен анализ зольности насыщенного угля и содержания в нем золота по срезам колонны. Для этого отбирали пробы угля из различных зон колонны (верх, середина, низ), высушивали до постоянной массы, озолялись в лабораторной муфельной печи при температуре 500-600 °С, затем определяли выход золы и содержание золота в золе атомно-адсорбционным методом. Результаты представлены в таблице 5.6. Следует отметить, что сжигание угля в процессе озоления происходило медленно [152]. Из данных таблицы 5.6 [152] следует, что собственная зольность исходного угля составляет около 8 %. После насыщения зольность угля в колонне возрас-

тает снизу вверх с 11 до 17 %. С увеличением зольности угля вверх по колонне возрастает и содержание золота в насыщенном угле от 0,207 до 0,523 кг/т и соответственно в золе – от 1,92 до 3,00 кг/т. То есть закономерности сорбции золота и других компонентов продуктивных растворов практически одинаковые: происходит неравномерное накопление компонентов продуктивных растворов на угле, что согласуется с полученными данными по статической емкости углей, зависящей от концентрации активного хлора в растворах. Сорбция компонентов происходит после нейтрализации гипохлорита в нижней части колонны. Вероятно, это связано с поверхностными изменениями активированного угля под влиянием активного хлора.

Таблица 5.6. Результаты определения зольности и содержания золота в углях после выгрузки из колонны [152]

Номер пробы	Характеристика пробы	Зольность угля, %	Содержание золота, кг/т	
			в угле	в золе
1	Уголь с верха колонны	17,39	0,523	3,00
2	Уголь с середины колонны	16,44	0,455	2,77
3	Уголь с низа колонны	10,78	0,207	1,92
4	Активированный уголь АГ-3	8,15	–	–

Таким образом, сорбционное извлечение золота из продуктивных растворов ПВ активированным углем происходит неселективно, вследствие чего наблюдается низкая степень концентрирования золота. Попытки повысить степень концентрирования золота за счет отмывки от зольных компонентов угля после сорбции и зол после сжигания солянокислыми растворами не привели к существенным результатам.

Проведенные исследования показали малую эффективность использования активированного угля в процессе сорбционного извлечения золота из продуктивных растворов ПВ, связанную с низкими показателями процесса по селективности сорбции и

степени концентрирования золота, а также емкости угля по золоту и высокими удельными затратами на дальнейшую переработку угольного концентрата. Это явилось стимулом для поиска более совершенных сорбентов, обеспечивающих экономическую эффективность процесса выщелачивания и концентрирования золота из продуктивных растворов.

В современных процессах сорбцион-ного извлечения ценных компонентов из бедных растворов высокие технико-экономические показатели достигаются за счет использования в качестве сорбентов синтетических органических ионитов, обладающих селективными ионообменными свойствами, высокой сорбционной емкостью, экологической безопасностью, легкостью регенерирования [159]. Поэтому дальнейшим этапом исследований явилось изучение закономерностей ионообменного извлечения золота из продуктивных растворов ПВ. Проведенные исследования показали, что сильноосновные аниониты имеют высокие экономические и технологические показатели по сорбции золота из предварительно подготовленных продуктивных растворов ПВ: кинетические характеристики, степень извлечения золота из растворов (более 95 %), обменную емкость по золоту, коэффициенты распределения золота, степень десорбции¹. В частности, по методу переменных объемов построена изотерма ионообменной сорбции золота из продуктивных растворов ПВ (рис. 5.21), из которого следует, что статическая обменная емкость ионита превышает 20 мг/л. Коэффициент распределения золота между смолой и раствором не зависит от разбавления раствора, о чем свидетельствует начальный прямолинейный участок изотермы сорбции, и имеет на этом участке достаточно высокое значение порядка 10^5 . Следовательно, сорбция золота сильноосновным ионитом из сильно разбавленных растворов происходит с высокой степень извлечения.

Нейтрализации активного хлора ионитом не происходит, о чем свидетельствует постоянство концентрации активного хлора в растворах после контакта с ионитом [159].

В настоящее время технология ионообменного извлечения золота из растворов ПВ патентуется, поэтому в статье приведены только выводы по результатам проведенных исследований



Рис. 5.21. Изотерма сорбции золота анионитом из продуктивных растворов [152].

Таким образом, синтетические сильноосновные аниониты обладают очевидными преимуществами перед активированным углем в плане сорбционных свойств:

- емкость ионита по золоту более чем в 20 раз превышает емкость угля при более высокой степени извлечения золота из продуктивных растворов ПВ;
- в процессе сорбции золота ионитом не происходит нейтрализации активного хлора в продуктивных растворах, что существенно сокращает расходы активного хлора в процессе ПВ;
- возможно многократное использование ионита в циклическом режиме сорбция-десорбция.

На основании проведенных исследований была предложена и успешно апробирована принципиальная технологическая схема переработки продуктивных растворов ПВ золота методом гидрохлорирования, приведенная на рис. 5.22, которая прошла стадию полупромышленных испытаний на опытно-промышленной установке (участок месторождения Васин). По этой схеме был получен металлический концентрат золота с содержанием этого элемента более 95 %. Результаты проведенных испытаний подтвердили экономическую эффективность извлечения золота по предлагаемой схеме.

По ПВ золота ведутся исследовательские и опытные работы на ряде объектов. Промышленная отработка золота методом ПВ организована на единственном объекте – Гагарском месторождении, на котором добывается 60-80 кг золота в год [162].

Подземное выщелачивание многие исследователи относят к числу важнейших инновационных технологий производства золота, серебра и платиноидов. Эта технология высокопроизводительная, менее материалоемкая и способная перерабатывать бедные и забалансовые руды, в том числе и глубокозалегающие руды благородных металлов. Технологии ПВ позволяют обеспечить более высокую рентабельность производства.

5.3. Биоагротехнологии производства золота и серебра на полях и плантациях

В связи с возможным истощением континентальных месторождений благородных металлов, все большее внимание уделяется резервам золота, серебра и платиноидов, находящихся в ледниковых и речных отложениях, а также на дне морей и океанов [3-8, 165-168]. В составе поверхностных пресных и термальных вод обнаружены растворимые органические соединения золота на основе фульвокислот (ФК), а также такие неорганические анионы золота, как AuCl_2^- и $\text{Au}(\text{OH})_2^-$, и коллоидного золота [168-171]. По данным [172-176], единственной формой переноса золота в природных водах является коллоидная (при размере частиц ~ 10 мкм), а роль органических кислот (прежде всего ФК) сводится к стабилизации коллоидов.

Данные о способности растений к накоплению золота в виде различных соединений, были получены с помощью ячменя, выращенного из рассады в гидропонных азотированных растворах, причем отдельно определялись концентрации золота в корнях и побегах растения [177]. Наибольшее поглощение золота было отмечено при использовании раствора $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (табл. 5.7), однако это значение намного ниже, чем при использовании фацелии и гумусовых кислот.

Гуминовые фульвокислоты (ФК), объединяемые под названием гумусовые кислоты, часто составляющие значительную долю органических соединений в природных водах, содержат сложные смеси биохимически устойчивых высокомолекулярных веществ. В природных водах содержание ФК на 3-5 порядков выше концентрации микрокомпонентов и приближается к содержанию неорганических макрокомпонентов — катионов

щелочных металлов, сульфат-, хлорид-, карбонат и других ионов. В таких водах большинство металлов находится в виде фульватных комплексов, растворимость которых на 1-3 порядка выше растворимости соответствующих гидроксидов [178].

Таблица 5.7. Концентрация золота в растениях, г/т (в расчете на сухую массу), после контакта с различными растворами при pH = 5,5

Соединение золота	Phacelia sericea		Hordeum vulgare	
	побеги	корни	побеги	корни
Цианид	87,3	3857	1,0	372
Бромид	68,7	2983	0,7	256
Хлорид	65,3	2937	0,9	253
Тиосульфат	6,5	458	0,2	50
Контрольный раствор	0,2	0,7	0	0,3

В противоположность ФК гуминовые кислоты растворимы только в сильнощелочных растворах, в природных условиях не встречающихся. Поэтому гуминовые кислоты рассматриваются как комплексообразующие сорбенты, которые поглощают и концентрируют металлы в почвах, взвешях, донных отложениях и углеродистых породах. Таким образом, гуминовые кислоты выполняют роль геохимического барьера, ограничивающего подвижность металлов и способствующего их концентрированию. В связи с изложенным, миграционная способность металлов зависит от состава гумусовых кислот в почвах и водах и во многом определяется конкуренцией процессов комплексообразования в водной и твердой фазах. Металлы, удерживаемые гумусом, в результате дальнейших биохимических превращений, могут обогащать углеродсодержащие породы, образуя рудные аномалии. Именно такими породами характерны крупнейшие золоторудные месторождения: Карлин (США), Витватерсранд (ЮАР), Мурунтау (Узбекистан), Бакырчик (Казахстан), Кумтор (Киргизия), Сухой Лог и Наталкинское (Россия) [179].

Металлическое золото в массивном состоянии фульвокислотами (ФК) в раствор не переводится, однако в коллоидно-дис-

персном состоянии оно способно сорбировать кислород, окисляться и образовывать прочные фульватные комплексы, мигрирующие в поверхностных водах. Миграция может смениться осаждением золота (например, при резком повышении солёности вод) или разрушением металлоорганического комплекса (в зонах повышенной температуры) с образованием золотосодержащих россыпей [168].

Поэтому пока основная масса золота в России – около 70-73 % добывается из россыпей и только 20-25 % – из коренных руд и 2-5 % – из комплексных медно-цинковых и полиметаллических руд [166]. Разведанные запасы золота в России распределяются следующим образом: коренные руды – 80 %, россыпные – 19 %. Последние могут обеспечить добычу 70 т золота примерно в течение 10 лет. Полагают, что запасы коренных руд обеспечат добычу золота в полном объёме в течение 100-1000 лет. Наблюдается диспропорция между структурой запасов золота и его добычей.

Полагают, что для увеличения темпов роста добычи золота в России, необходимо расширить переработку коренных руд. К 2015 г. планируется увеличить выпуск золота до 300 т/год, а для этого необходимо сдать в эксплуатацию до 20-25 месторождений, в том числе четыре-пять крупных с запасами более 100 т [167].

Однако вовлечение коренных руд в переработку сопряжено с преодолением технологических трудностей, которые обусловлены «физической» и «химической» упорностью руд.

В мировой практике развитие золотодобывающей промышленности привело к образованию двух значительных направлений по переработке, зависящих от минерального и вещественного состава руд [167].

С одной стороны, широкомасштабное применение выщелачивания для легкоцианируемого золота из низкосортных руд и отвалов, вскрышных пород, хвостов обогащения с содержанием Au до 0,1-0,2 г/т.

Вторым важным направлением является применение методов активного окисления с целью химического преобразования сульфидных минералов, содержащих Au.

Эти руды обычно называются «упорными», они содержат очень мелкие частицы Au от 0,01 мкм- 0,00001 мкм вплоть до наночастиц в сульфидной матрице (пирит, арсенопирит, пирротин), которые не могут выщелачиваться цианидом и переходить в продуктивные растворы. Наличие минералов в горных породах: сульфидов Mn, Sb, Sn, Pb, Zn, Ag, Pd, Pt, Ir, Ru, Cu, Te и других, смесь байерита ($\text{Al}(\text{OH})_3$), белита ($\text{AlO}(\text{OH})$), ярославита ($[\text{Al}(\text{OH})\text{F}_5]_2\text{Ca}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), берлинита (AlPO_4), троллерита ($\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$), метаалюмината ($\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и других, бахианита ($(\text{Al}_3\text{Sb}_5)\text{O}_{14}(\text{OH})_2$), пирофиллита ($\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_5)\text{OH}$), топаз ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})\text{F}$), лабрадор ($\text{Ca}, \text{Al}(\text{AlSi}_2\text{O}_8)$), мейонит ($\text{Ca}_4(\text{AlSiO}_4)_6\text{CO}_3$), икерит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 35 алюминийсодержащих соединений [167], магнезиоферрит ($\text{MgFe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, мускоксит $[(\text{Mg}_7\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$, пинакиолит ($\text{Mg}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BO}_3)_2$), брусит ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), молибдофиллит ($\text{Mg}_2\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$), форстерит (Mg_2SiO_4) – всего 98 магнийсодержащих соединений; 96 – марганец-кремний-свинец-цинк и других золотосодержащих соединений. Тоже относится к Na, Ca, Mg, Fe^{III} , Al, Si, V, Zn, насчитывающих 232 соединения со многими элементами Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, (ПСЭ) и также с иридим–иридарсенит (IrAs_2), ирарсит $\text{Ir}(\text{As})\text{S}$, осмием-омейит (OsAs_2), осарсит $\text{Os}(\text{As})\text{S}$, эрлихманит [$\text{Os}^{\text{II}}(\text{S}_2)$], палладием-палладоарсенид (Pd_2As), арсенопалладенит (Pd_8As_3), соболевскит (PdBi), урванцевит (PdBi_2) – и еще 18 палладийсодержащих соединений, платиной-платарсит [$\text{Pt}(\text{As})_2$], инсизванит [$\text{Pt}(\text{Bi}_2)$], масловит – PtBiTe , изоферроплатина (Pt_3Fe), туламенит (Pt_2FeCu) – и еще 8-платиносодержащих соединений, родием – холлингартит [$\text{Rh}(\text{As}_2)$], рутением – рутенарсенит (RuAs), андуоит (RuAs_2), лаурит [$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S}_2)$] [7]. Серебро проявляет высокое средство ко многим элементам ПСЭ Д.И. Менделеева – образует 52 соединения [7].

Разработанный процесс выщелачивания Au цианидами существует более 150 лет. Технология отработана, растворитель селективен, эффективен при низкой концентрации (0,1-0,5 г/л), небольшие расходы (1,5-2,5 кг/т), относительно легко разлагается до CNO и NO_x .



В настоящее время цианируется 90 % руд, доля Au, полученного цианированием, достигает 85 %.

На основе опытов с модельными фульватными системами рассчитаны константы устойчивости комплекса $[\text{Au}(\text{OH})_2\text{ФК}]^-$, которые в зависимости от pH раствора (3,5; 5,8 и 7,5) равны соответственно $(2,7 \pm 1,0) \cdot 10^6$; $(5,6 \pm 2,1) \cdot 10^8$ и $(8,9 \pm 4,2) \cdot 10^9$ [173]. Молекулярная масса этих комплексов находится в пределах 1500-5000 а.е.м., кроме того, с помощью электрофореза определен их отрицательный заряд.

В зоне залегания золоторудных месторождений, где отмечено повышенное содержание золота в поверхностных водах, химическое состояние золота определяется не только составом раствора, но и типом конкретного месторождения [174, 175]. При этом показано, что миграция золота в зонах месторождений (в основном в виде коллоидного) характерна для поверхностных и неглубоких грунтовых вод при высоких скоростях фильтрации [174]. Повышенная концентрация золота в таких водах наблюдается лишь на относительно коротких участках водотоков, непосредственно прилегающих к месторождениям. Конкурирующие с растворением процессы осаждения, соосаждения и сорбции ограничивают распространение повышенных концентраций золота в водных потоках расстоянием от месторождения, равным 1,5-2,0 км [176].

Фитоэкстракция золота. Известно, что еще в 1824 г. Малтебран определил наличие золота (0,06-0,6 г/т) в золе от сжигания дерева, что соответствует 1,2-12,0 мг Au/т исходного сухого материала [177].

В начале XX в. Лангвитц высказал предположение, что растения могут извлекать золото из почв в виде цианистых соединений [178].

К началу экспериментов наличие цианогенных веществ в растениях было неизвестно, но значительно позже было установлено свыше тысячи соединений, способствующих образованию в структуре растений свободного цианида вследствие гидролиза цианогенных гликозидов [179].

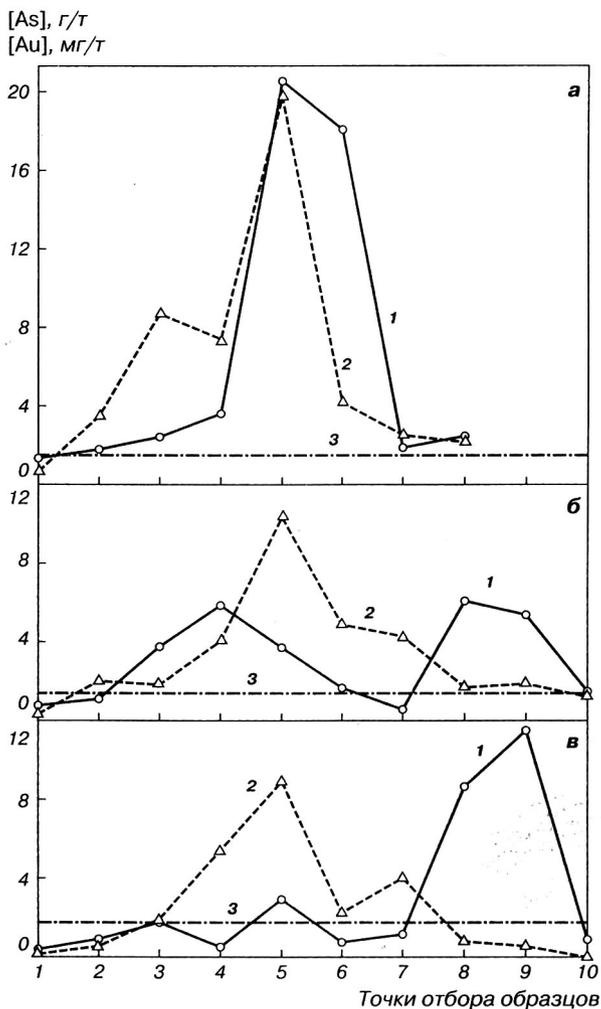


Рис.5.23. Концентрация золота и мышьяка в сухих образцах трех растений, собранных в десяти точках вдоль поперечного разреза аллювиального месторождения в районе реки Стиран Крик (пров.

Британская Колумбия, Канада):

а — *Phacelia sericia*; б — *Oxitropis campensis*;

в — *Sedum lanceolatum*

1 — Au; 2 — As; 3 — фон по Au.

При изучении образцов растений района старых разработок аллювиального месторождения золота у истоков реки Стирап Крик в южной части (пров. Британская Колумбия, Канада) были собраны три типа растений различных ботанических видов, усваивающие золото: фацелия шелковистая (*Phacelia sericea*), остролодочник равнинный (*Oxytropis campestris*) и очисток (*Sedum lanceolatum*). Местность сбора была размечена координатной сеткой 100Ч100 м, и образцы (~100 г) отбирали через десятиметровые интервалы вдоль обеих координат. Образцы промывали, высушивали при 80°C в течение 2 сут, после чего измельчали. Анализ образцов на золото и мышьяк проводили с использованием нейтронно-активационного анализа и гамма-спектроскопии. Результаты показаны на рис. 5.23 [180]. Наибольшие концентрации золота были зафиксированы для фацелии – 21,1 мг/т при фоновом значении 1,6 мг/т.

Поглощение золота в зависимости от времени изучали на образцах ячменя с помощью радиоактивной метки-изотопа ^{198}Au . Если начальная высокая скорость процесса (рис. 5.24) определялась ионным обменом в корневой зоне растений и

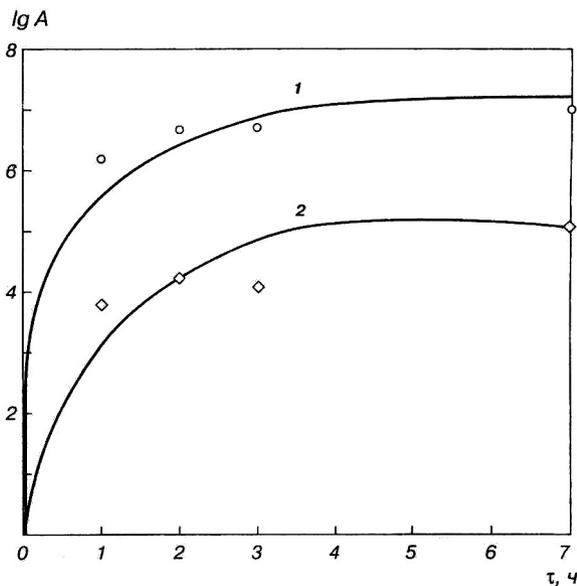


Рис. 5.24. Зафиксированный подъем радиоактивной метки ^{198}Au по корням и побегам ячменя, выращенного в гидропонных условиях в питательных растворах с высокой концентрацией золота (1 – удельная активность изотопа): 1 – корни; 2 – побеги.

наблюдался подъем кривой, то последующее «затухание» кривой обусловлено накоплением золота за счет метаболизма. Это подтверждается тем, что введение ингибиторов метаболизма (азида или динитрофенола натрия) резко снижало извлечение золота.

Было установлено, что скорость перемещения золота в растениях прямо пропорциональна скорости испарения влаги с их поверхности: наивысшая скорость зафиксирована весной, тогда же отмечены и наибольшие значения аккумуляирования золота [181].

Установлено, что содержание золота в диких растениях обычно не превышает 10 мг/т даже в том случае, если растения находятся непосредственно над его месторождением. Содержание золота в растениях, превышающее 1 г/т (в расчете на сухую массу), называют способностью к гипераккумуляции.

Выявление такой способности растений к поглощению золота может способствовать развитию двух прикладных направлений:

- фиторегенерации, когда растения высаживаются на загрязненную почву и после извлечения вредных веществ удаляются тем или иным способом;
- фитопроизводство (фитоэкстракции), когда растение вырастает, поглощая за счет гипераккумуляции целевой металл из почвы, где его содержание слишком мало для организации экономически приемлемого непрерывного способа его производства.

Во втором случае возможно использование «наведенной» гипераккумуляции, когда к соединению металла в почве добавляют комплексобразователь для увеличения растворимости и извлекают растениями металл мощной биомассой (например, маисом) [182].

Среди диких растений наилучшими характеристиками при извлечении золота отмечены полынь вида *Artemisia sp.*, псевдотсуга Мензиса (хвойное дерево семейства сосновых) и жимолость (*Lonicera sp.*), позволяющие аккумуляировать до 1 г Au/т золы [183, 184].

Новозеландские исследователи определили возможность гипераккумуляции золота растениями с помощью разбавлен-

ных растворов тиосоединений (тиоцианата и тиосульфата) [185]. При наведенной гипераккумуляции форма, в которой золото находится на данной площади минерализации, будет определять его концентрацию в почвенном растворе, после добавления, например, тиоцианата и тиосульфата (табл. 5.8) [185].

Таблица 5.8. Результаты фитоэкстракции золота в виде тиоцианата при различных типах минерализации

Происхождение руды	Тип рудного объекта	Содержание Au, г/т	Извлечение ¹ , %
Коромандель, Вайхи Майн	Самородное золото	3,45	1,78
Те Фроха, Туи Майн	Хвосты сульфидной флотации	0,56	22,60
Сентрал Отаго, Макоаэс Гоулд Майн	Сульфидная руда	4,63	0,60
Синтетическая руда		5,0	9,2

¹Время извлечения 24 ч; T:Ж = 1:10; [SCN⁻] = 2 г/дм³.

В этой таблице приведены данные о четырех золотосодержащих объектах в Новой Зеландии, откуда видно, что на естественных материалах лучшие результаты получены с кислыми хвостами сульфидной флотации. Для укрупненных испытаний использовали искусственную руду, которую готовили, смешиванием тонкоизмельченного (-200 мкм) кварцевого песка и хлоридного раствора, содержащего 50 г/м³ золота. Смесь нагревали для выпаривания жидкости, после чего добавляли такую порцию песка, чтобы концентрация золота в материале составляла 5 г/т.

Для проведения испытаний (в чановом варианте) была выбрана горчица сарептская (*Brassica juncea*), имеющая большую биомассу и скорость роста. После трех недель созревания в искусственной руде группы растений отдельно обрабатывали тиоцианатом из расчета 0,0; 0,8; 0,16; 0,32 и 0,62 г/кг сухого материала. Еще через неделю выступающие над рудой части растений срезали, высушивали и озоляли при 550°C, остаток анализировали с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии,

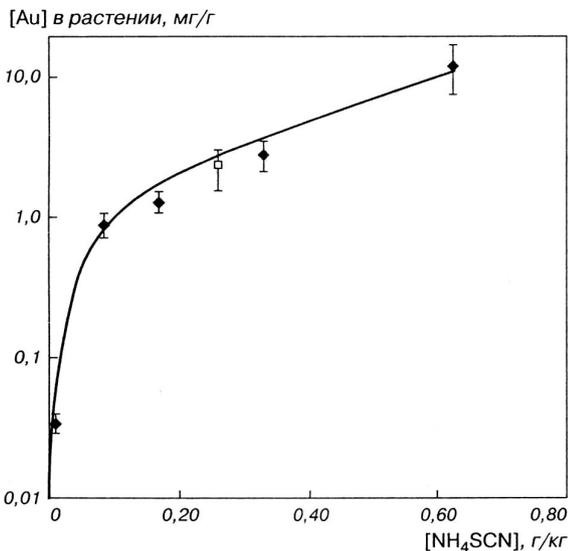


Рис. 5.25.
Индукцированное
тиоцианатом
извлечение золота
с помощью *Brassica
juncea* из тонко-
измельченной руды.
□ – свободное
золото, исходное
содержание
Au в руде – 5 г/т.

результаты приведены на рис.5.25. Из рисунка видно, что порог гипераккумуляции золота достигается при концентрации тиоцианата 0,16 г/кг.

Перспектива использования наведенной гипераккумуляции была оценена с точки зрения, как возможной величины «урожая» золота, так и возможности использования растений с удельной биомассой 20 т/(га·год) [177] (рис. 5.26). Принято, что с одного гектара получают 10 т биомассы с концентрацией золота 100 г/т (1 кг Au/га).

При существовавшей на тот период цене золота (300 долл./унция) затраты на расходование тиоцианата (3627 долл./га) окупались при содержании золота в продукте, равном 17 г/т.

Следует подчеркнуть, что использование тиоцианата в качестве комплексообразователя оправданно с экологической точки зрения, так как этот реагент в 500 раз менее токсичен, чем цианид, а продуктами его биоразложения являются аммиак, биокарбонат- и сульфат-ионы. В целом определено, что фитопроизводство золота перспективно для переработки хвостовых отвалов и малых месторождений.

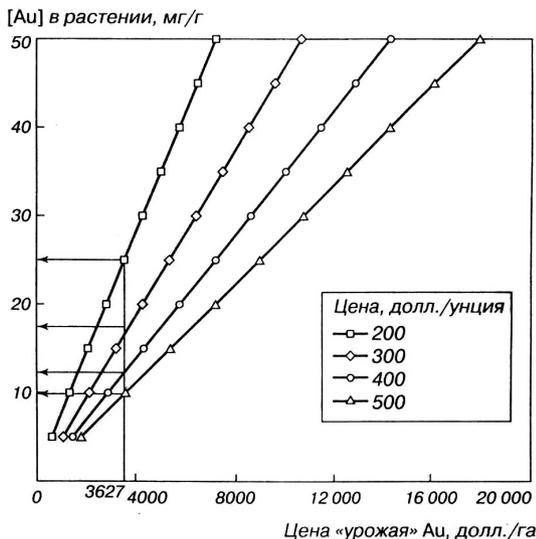


Рис. 5.26. Расчетная экономическая эффективность фитопроизводства золота при величине собранной биомассы 20 т/га.

Определена последовательность операций при реализации фитопроизводства золота [186].

1. Обнаружение старых разработок золота или участков с почвенным слоем, содержащим золото.

2. Определение растения, которое отличается быстрым ростом и большой биомассой, способное легко высушиваться и быть устойчивым к воздействию кислот и различных солей.

3. После достижения растениями зрелости и максимума величины биомассы почва обрабатывается реагентом, что определяет поступление растворимого соединения металла в почвенный слой, откуда происходит аккумулялирование золота.

4. Когда растение проявляет признаки увядания из-за накопления золота и в результате воздействия реагентов, его срезают.

5. Извлечение золота из биомассы с помощью стандартных приемов. При использовании технологической цепочки: сжигание биомассы, растворение золота, жидкостная экстракция расчетная прибыль с гектара может составить 31,236 тыс.долл. при рыночной цене золота 1730 долл./унция.

ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ АРСЕНОПИРИТНЫХ РУД

6.1. Арсенопиритные руды и методы их переработки

Золотосодержащим сульфидным рудам золото–пирит–арсенопиритовой формации сопутствуют мышьяк (1.7–3.74 мас. %), алюминий, кремний ($n \cdot 1.0$ мас. %), титан, магний, калий по 0.1 мас. % каждого, сурьма ($n \cdot 10^{-2}$ мас. %), цветные (Pb, Zn, Cu: $m \cdot 10^{-2}$ мас. %) и редкие металлы (W, Zr: $k \cdot 10^{-2}$ мас. %) [1, 2]. Мышьяк – и пиритсодержащие руды называют арсенопиритными. Арсенопиритные руды содержат такие минералы мышьяка, как арсенопирит (FeAsS), который представляет собой изоморфную смесь $\text{FeAs}_2 \cdot \text{FeS}_2$, реальгар AsS и аурипигмент As_2S_3 , пирит FeS_2 , а также сопутствующие сульфиды цветных и тяжелых металлов. Золото в арсенопиритных рудах ассоциировано с арсенопиритом и пиритом. В этих рудах с пиритом связаны повышенные концентрации золота, серебра и сопутствующих платиноидов. В арсенопиритных рудах металлическое золото и его минералы сильно диспергированы и также, как и в сульфидных полиметаллических рудах – носителях, золото находится в виде тонких и сверхтонких металлических вкраплений, частиц различной формы, ассоциаций теллуридов золота и других соединений, пронизывающих рудное тело. Сульфидные минералы серебра и платиноиды, сопутствующие золоту, находящиеся в тесной ассоциации с пиритом, пирротинном и арсенопиритом в виде субдисперсных частиц тонкой вкрапленности имеют низкую прочность и легко измельчаются. Золото в сульфидах представлено тончайшими частицами золота, размер которых сотые и десятые доли микрометров [3]. Последнее обстоятельство затрудняет вскрытие руд и извлечение золота и серебра путем цианирования. Тонкоизмельченные сульфидные минералы мышьяка, сурьмы, серебра, меди, железа, никеля, свинца, кадмия интенсивно взаимодействуют с цианидами, роданидами, тиомочевинной с образованием цианидных, роданистых и

других комплексов, мышьяковистых и сурьмянистых соединений. Эти соединения связывают значительные количества цианида и других реагентов. Золотосодержащие арсенопиритные руды называются упорными рудами в технологическом отношении. Поэтому упорность арсенопиритных золотосодержащих руд объясняется большим расходом реагентов на выщелачивание золота из них, что повышает себестоимость золота. Вскрываемость золота, серебра и благородных металлов теми или иными реагентами зависит от генетических особенностей рудных тел и форм нахождения в них благородных металлов. По [4] основным критерием оценки упорности руд и концентратов благородных металлов является не количественное содержание мышьяка, сурьмы, тяжелых металлов, а форма нахождения в них золота, серебра и их характер ассоциаций с сульфидами.

Предложено [4] исходя из форм нахождения золота и серебра, руды и концентраты подразделить на три категории упорности: к первой категории отнесены руды и концентраты, в которых благородные металлы представлены как в свободной форме, так и в виде интерметаллических соединений (ИМС) и сплавов; ко второй – руды, в которых благородные металлы (наряду с металлами первой категории) находятся также в составе полиминеральных ассоциаций (ПМА) типа сульфосолей и блеклых руд; к третьей – руды и концентраты, в которых упорные формы металлов входят в состав органоминеральных комплексов (ОМК). Основным критерием, характеризующим упорность руд к традиционному цианидному процессу, является коэффициент извлечения K золота, серебра и других благородных металлов в процессе цианирования, описываемый уравнением [4]

$$K = [1 - (X_{\text{ИМС}} + X_{\text{ПМА}} + X_{\text{ОМК}})], \quad (6.1)$$

где $X_{\text{ИМС}}$, $X_{\text{ПМА}}$, $X_{\text{ОМК}}$ – коэффициенты, характеризующие соответственно относительную долю золота (серебра или другого металла), не извлекаемого в процессе цианирования руд, концентратов, в связи с вхождением их в состав интерметалличе-

ских соединений ($X_{\text{имс}}$), полиминеральных ассоциаций ($X_{\text{пма}}$), и органометаллических комплексов ($X_{\text{омк}}$).

Опыт работы авторов [4] с упорными золото– и серебросодержащими рудами показал, что величины $X_{\text{имс}}$ и $X_{\text{омк}}$ в ряде месторождений достигают значений 0.3–0.5. Причем, в зависимости от степени метаморфизованности руд величина $X_{\text{омк}}$ может изменяться от 0 до 0.8–0.9.

Упорные руды и концентраты арсенопиритных и сульфидных руд, содержащих тонкодисперсное золото, вскрываются с помощью окислительного обжига, термических методов разложения мышьяк– и сульфидсодержащих минералов, бактериального и автоклавного выщелачивания под давлением и др. Считают, что электронно–лучевая технология, разрабатываемая в двух вариантах – электроннотермическом и электронно–гидравлическом, является одним из наиболее эффективных направлений переработки упорных арсенопиритных золотосодержащих руд [5]. Зависимость давления пара арсенопирита от температуры описывается уравнением

$$\lg P_{\text{FeAsS}} = (-6596/T) + 9.52. \quad (6.2)$$

Энтальпия и энтропия образования арсенопирита соответственно равны ($\Delta H_{298}^0 = -136.5$ кДж/моль и $S_{298}^0 = 68.8$ Дж/(К·моль)). Изменение свободной энергии Гиббса и теплоемкости в интервале температур 818–1100 К описываются соответственно уравнениями:

$$\Delta G_{298}^0 = 4.184(-23376 - 3.1 \lg T - 0.7 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.36 - 10^3 T^1 + 6.34 T), \quad (6.3)$$

$$C_p = 4.184(15.03 + 9.7 \cdot 10^{-3} T^1 + 6.34 T). \quad (6.4)$$

Энтальпия и энтропия образования оксидов арсенидов мышьяка соответственно равны [6]: для As_2O_3 ($\Delta H_{298}^0 = -653.77$ кДж/моль и $S_{298}^0 = 122.80$ Дж/(К·моль)), а изменение свободной энергии Гиббса равно ($\Delta G_{300}^0 = -577.4$ кДж/моль и

($\Delta G_{500}^0 = -526.3$ кДж/моль. Для As_2O_5 ($\Delta H_{298}^0 = -914.8$ кДж/моль и $S_{298}^0 = 105.5$ Дж/(К.моль), а изменение свободной энергии Гиббса равно $\Delta G_{300}^0 = -771.6$ кДж/моль и $\Delta G_{500}^0 = -675.7$ кДж/моль. Зависимость теплоемкости триоксида мышьяка от температуры описывается уравнением [7]:

$$C_p = 4.1868(8.37 + 0.0486T). \quad (6.5)$$

Из анализа термодинамических свойств следует, что термохимические реакции разложения арсенопирита являются эндотермическими.

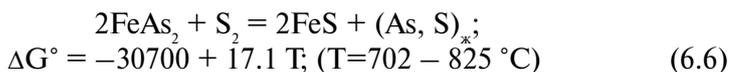
Золото в процессе генезиса тесно взаимопрорастает в $FeAsS$, FeS_2 и другие сульфиды. При определенных условиях образовались халькогениды золота, благородных металлов сложного состава и полиминеральных ассоциаций: $AuTe_2$, Au_2Te_3 , Au_2Bi , $AuSb_2$, Ag_2Te , Ag_3AuS_2 , Ag_3AuSe_2 , Ag_3AuTe_2 , $AuAgTe_4$, $AgFe_2S_3$, OsS_2 , RuS_2 , IrS_2 , $Pt(As,SO_2)$, $PtSb_2$, $OsAs_2$, $AgPbSbS_3$, $(Au, Ag)_3(As, Sb, Te)$, $(Pd, Pt)_3(As, Sb, Te)$ и др. Золото, серебро и платиноиды в этих соединениях недоступны реагентам—растворителям. Основная часть тонкого и микронного золота в арсенопиритных и сульфидных рудах, содержащих органические вещества и в черносланцевых рудах, заключена в углеродистые смолообразные оболочки, которые несмачиваются водными растворами и поэтому не вскрываются при цианировании. Как следствие, традиционный цианидный процесс для извлечения золота, серебра и платиноидов из углеродсодержащих руд, а также из арсенопиритных и сульфидных руд непригоден. Мышьяк, сурьма и их соединения являются чрезвычайно токсичными. Они обладают высокой летучестью даже при относительно невысоких температурах. В процессе окислительно—восстановительных реакций соединения мышьяка легко меняют свое валентное состояние, которое определяет их свойства. В связи с этим, технологические процессы переработки арсенопиритных золотосодержащих руд и концентратов должны предотвращать поступление мышьяка в рабочие помещения и окружающую среду. По этой причине нельзя использовать, рассмотренный в 4—й главе, весьма высокопроизводительный и экономически рентабельный

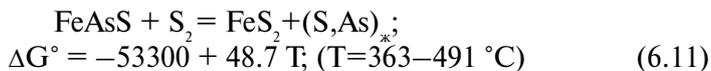
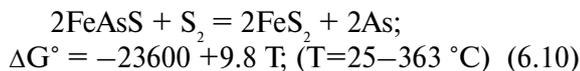
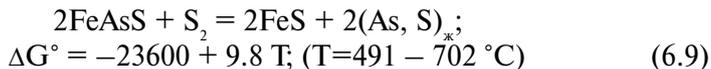
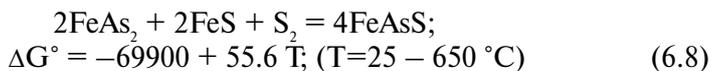
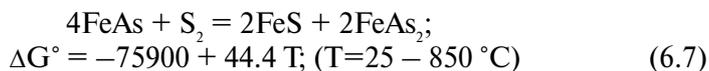
технологический процесс кучного выщелачивания на открытых площадках для извлечения золота из арсенопиритных концентратов. Однако в последнее время принцип кучного выщелачивания используют при непрерывном орошении сырья реагентами–растворителями в больших колоннах [9]. По нашему мнению, это технологическое решение может быть использовано для выщелачивания золота и серебра из огарков арсенопиритных руд, содержащих десятые доли процента серы и мышьяка в виде малорастворимых соединений, таких как арсенаты железа (III), пирит и пирротин.

Для переработки арсенопиритных концентратов используют ряд технологических процессов: одностадийный и двухстадийный окислительный обжиг, термообработку при дозированной подаче кислорода, автоклавное окисление в водных растворах под давлением, бактериальное выщелачивание, сульфатизирующий обжиг, кислотное вскрытие и др. Представляет интерес рассмотреть особенности переработки этими методами средних по составу арсенопиритных концентратов, содержащих Au 12–120 г/т, Ag 35–200 г/т, As 8–12 %, Fe 40 %, S 41 %, Zn 0.8 %, Cu 0.08 %, Pb 0.7 %, Sb 0.12 %, представляющих интерес для металлургии золота Украины [4, 7–25].

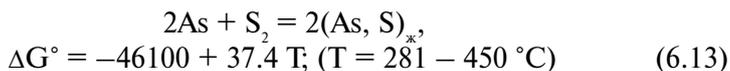
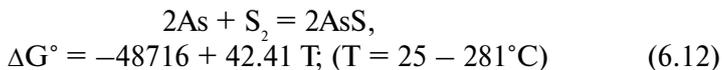
6.2. Окислительный обжиг арсенопиритных руд.

В арсенопиритных концентратах арсенопирит FeAsS, леллингит FeAs₂, вестервелдит FeAs, пирит FeS₂ и различные минералы пирротина Fe_{1-x}S (FeS–троилит, Fe₇S₈–пирротин 3C, Fe₉S₁₀–пирротин 5C, Fe₁₀S₁₁–пирротин 11C), Fe₁₁S₁₂–пирротин 6C) являются основными сульфидными минералами. Процесс окисления сульфидов металлов протекает, как будет показано ниже, с освобождением благородных металлов и образованием интермедиата – элементной серы. Последняя может вступать в химические реакции с FeAsS, FeAs₂, FeAs в соответствии с уравнениями [8]:





Конечными продуктами окисления арсенопирита при дозированной подаче кислорода могут быть пирротин, пирит и элементные мышьяк и сера, мышьяковистая и сернистая кислоты, диоксид серы. Изменение свободной энергии Гиббса свидетельствует, что равновесие этих реакций в указанном интервале температур сдвинуто вправо. Как видно из уравнений (6.6), (6.9) и (6.11) сера вытесняет мышьяк из реальгара и арсенопиритов. Сера с мышьяком образует распространенные соединения – реальгар As_4S_4 и аурипигмент As_2S_3 , которые склонны к стеклообразованию при нагреве и охлаждении и обладают ограниченной растворимостью в воде. В широком интервале температур мышьяк взаимодействует с серой с образованием моносulfида AsS и аурипигмента As_2S_3 . Образование этих соединений в зависимости от температуры сопровождается изменением свободной энергии Гиббса, описываемой уравнениями [8]:



$$4/3\text{As} + \text{S}_2 = 2/3\text{As}_2\text{S}_3, \\ \Delta G^\circ = -46000 + 39.7 T; (T = 25 - 175 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (6.14)$$

$$4/3\text{As} + \text{S}_2 = 2/3\text{As}_2\text{S}_3, \\ \Delta G^\circ = -45900 + 39.6 T; (T = 175 - 315 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (6.15)$$

Расчетные значения ΔG° при образовании As_2S_3 при 25; 175 и 315 °С соответственно равны $\Delta G_{298\text{K}}^0 = -34169.4$, $\Delta G_{488\text{K}}^0 = -28214.4$ и $\Delta G_{588\text{K}}^0 = -22615.2$ кал (118049.05 и 94622.0 Дж) соответственно. Полученные отрицательные значения ΔG^0 свидетельствуют о термодинамической вероятности протекания реакций (6.14) и (6.15). Расчет констант равновесия реакций (6.14) и (6.15) по уравнению

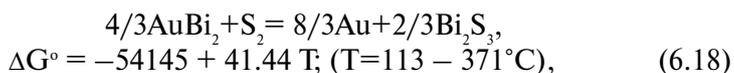
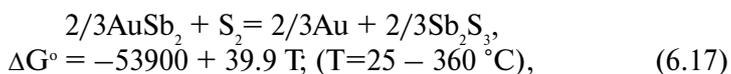
$$\lg K = \Delta G^\circ / 4.5658 T \quad (6.16)$$

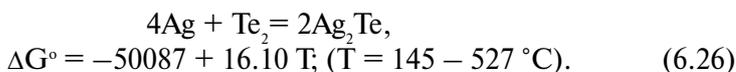
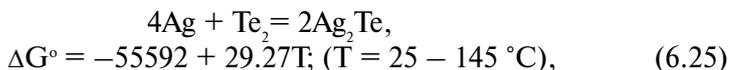
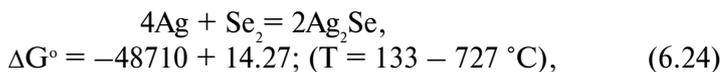
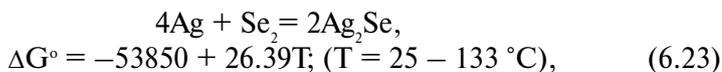
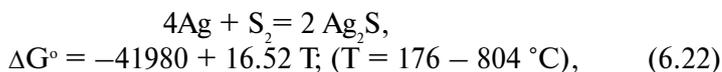
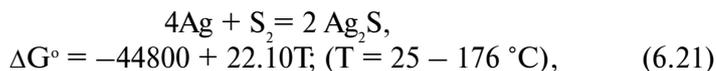
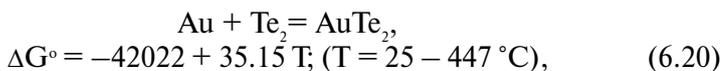
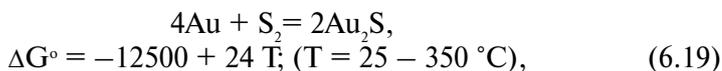
показал, что при 25 °С $K_{298\text{K}} = 1.30 \cdot 10^{25}$; 175 °С $K_{448\text{K}} = 6.22 \cdot 10^{13}$, а для 315 °С $K_{588\text{K}} = 2.65 \cdot 10^8$. Ход изменения величины констант равновесия свидетельствует, что с повышением температуры наблюдается сдвиг равновесия реакций (6.14) и (6.15) влево. При $K < 10^{10}$ в равновесии в ощутимых количествах находятся продукты реакции (As_2S_3) и исходные компоненты (As , S_2), которые при повышении температуры, могут удаляться из зоны реакции, освобождая золото и благородные металлы, а затем при охлаждении улавливаться в специальных конденсаторах в виде сульфидов мышьяка. Действительно, интересные результаты получены в работе [14] при моделировании для оптимизации пирометаллургических процессов условий полного исключения выделения в окружающую среду, неконденсирующихся газов – продуктов окисления – сернистого газа и оксидов углерода. Установлено, что при отсутствии углерода в шихте на основе арсенопирита или сульфидов существует достаточно широкая область составов и температур, в которой равновесная газовая фаза состоит главным образом из паров элементарной серы и сульфида мышьяка. Полупромышленные испытания термической обработки золото–мышьякового сульфидного концентрата проводили при температуре выше 650 °С в отсутствие угля в

шихте в атмосфере циркулирующего газа. Объясняя результаты эксперимента авторы [14] пришли к выводу, что практически весь мышьяк возгоняется в форме сульфида. Однако как следует из термодинамических данных, рассмотренных выше, мышьяк и сера возгоняются в газовую фазу в виде паров элементов и в газовой фазе взаимодействует между собой с образованием мышьяк(III)–сульфида As_2S_3 , обладающего температурой кипения $723\text{ }^\circ\text{C}$ и температурой плавления $310\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому при поступлении в зону с более низкой температурой сульфид мышьяка конденсируется в жидком виде. При охлаждении и застывании конденсата образуется практически нетоксичный стеклообразный сульфид мышьяка, который в силу своей инертности удобен как для длительного хранения, так и для получения из него необрастающих красок для морских судов, пигментов и прочее.

Рассмотренный процесс назван сульфидно–возгоночным обжигом (СВО). Этот процесс полностью исключает выбросы технологических токсичных газов (SO , CO_2 , H_2S , As_2O_3) в атмосферу и, следовательно, не приводит к загрязнению окружающей среды соединениями серы и мышьяка. Процесс СВО рационально осуществлять в печах кипящего слоя (КС). Для псевдооживления обжигаемого концентрата используют газ, циркулирующий в замкнутом цикле – газодувка – печь КС – конденсационная система – газодувка [14]. За этим процессом будущее.

Следует отметить, что при термической обработке золотосодержащих руд и руд благородных металлов наблюдается отгонка металлоидов и их соединений и выделение золота и серебра в свободном виде. В этом плане интересно рассмотреть равновесие следующих реакций с участием золота и серебра [8]:





Расчеты констант равновесия приведенных реакций показывают, что в системе Au–Sb–S с повышением температуры с 25 °С (298 К) до 360 (633 К) значение константы равновесия уменьшается с $K = 7.59 \cdot 10^{30}$ до $K = 8.13 \cdot 10^8$. В случае системы Au–Bi–S с повышением температуры в результате протекания обменной реакции между AuBi_2 и серой образуется элементарное золото и сульфид висмута. При этом величина константы равновесия реакции (5.18), равная $K = 8.13 \cdot 10^{21}$ при 113 °С, уменьшается до $8.12 \cdot 10^9$ при 371 °С. В случае сульфида золота Au_2S уже при 400 °С константа равновесия, близкая к единице и равная $K = 3.40$, свидетельствует о значительном сдвиге равновесия в сторону освобождения золота. Теллурид золота Au_2Te термиче-

ски более устойчив и его константа равновесия даже при 447 °С $K = 1.21 \cdot 10^5$. Халькогениды серебра более стойки по сравнению с халькогенидами золота. Так, константы равновесия сульфидов, селенидов и теллуридов серебра при 500°С уменьшаются до $7.50 \cdot 10^7$; $1.62 \cdot 10^{10}$ и $1.55 \cdot 10^{10}$ соответственно, что свидетельствует также о значительном сдвиге равновесия в сторону частичного образования элементарного серебра и соответствующих халькогенов. Поэтому, как будет показано ниже, серебро плохо вскрывается и выход его при цианировании всегда ниже, чем золота. Об этом свидетельствуют и данные работы [4], в которой исследовано поведение золота и серебра при цианировании после термической обработки флотоконцентратов. Как видно из рис. 6.1, максимальное извлечение золота и серебра из флотоконцентрата в цианистый раствор наблюдается при термической обработке концентрата при температурах 400–450 °С.

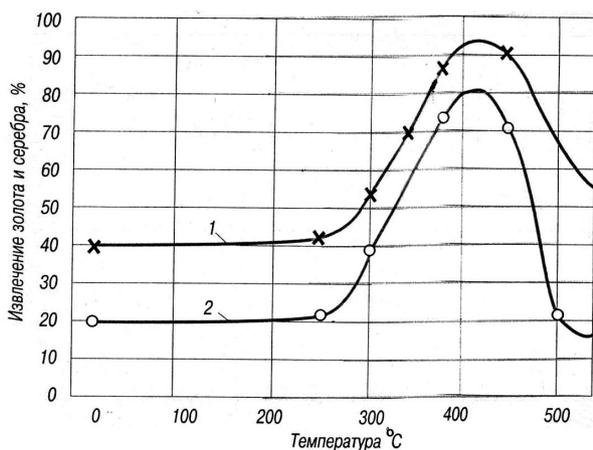


Рис. 6.1. Влияние термообработки концентратов на извлечение золота и серебра цианированием [4]: 1 – Au; 2 – Ag.

Причем, для извлечения серебра необходимы более высокие температуры обработки серебрясодержащих концентратов по сравнению с золотосодержащими. В области температур 400–500 °С наблюдается и термическая диссоциация сульфидов цветных металлов и арсенипирита. Эти выводы согласуются с термодинамическими расчетами, проведенными нами. В слож-

ных арсенопиритных и халькогенидных золото– и серебросодержащих рудах разложение халькогенидных соединений благородных металлов протекает по стадийным последовательным реакциям с образованием простых халькогенидов, разлагающихся с образованием свободных элементов – золота и лишь частично свободного серебра. Для более полного вскрытия золота и сопутствующих благородных металлов применяют окислительный обжиг содержащих благородные металлы руд и концентратов.

Окислительный обжиг является наиболее широко распространенным процессом переработки арсенопиритных и сульфидных упорных руд и их концентратов. Объяснение этому следует искать в сложившейся инфраструктуре – обжиговые печи, пылеуловительные установки, электрофилтры, серноокислотные заводы, утилизирующие отходящие газы (SO_2) и другие устройства, которые удастся модернизировать для предотвращения загрязнения окружающей среды продуктами окисления руд и концентратов. Окислительный обжиг широко применяется в России, Канаде, США, ЮАР, Казахстане и др.). Мышьяк и сера (а также их гомологи – сурьма, селен, теллур) и тяжелые металлы (свинец, кадмий и др.) в виде оксидных соединений As_2O_3 , As_4O_6 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , SO_2 , SeO_2 , PbO , PbO_2 , CdO удаляются в процессе окислительного обжига арсенопиритных золотосодержащих руд из зоны реакции. Сульфиды железа и арсенопириты при оптимальных режимах обжига превращаются в высокопористые оксиды железа (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) и сульфаты железа (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [15]. В окислительной атмосфере при температуре 873 К арсенопирит переходит в одну из форм гематита, а при 973 и 1073 К – в гематит Fe_2O_3 [16]. Пирит при 873 и 973 К переходит в гематит, а при увеличении температуры до 1073 К – в магнетит Fe_3O_4 . Последний обладает высокой плотностью и металлическим блеском с сильной отражательной способностью. Повышение плотности продукта обжига приводит к ухудшению проницаемости цианидов и других реагентов к частицам золота в полости огарка и снижению вскрываемости золота при выщелачивании. В работе в лабораторных условиях

[16] в укрупненной печи обжигу подвергали арсенопиритный концентрат следующего состава (% , мас): As – 9.55; Си – 1.13; Pb – 0.63; Zn – 0.29; Fe – 33.82; S_{общ} – 23.49; S_{сульф.} – 0.108; Au – 18.4 г/т; Ag – 62.0 г/т. Исследования показали, что наиболее высокие технологические показатели при цианировании огарков получаются после отжига арсенопирита при 873 К (рис. 6.2, кривые 1 и 3), а пирита при 873 – 973 К (рис. 6.2, кривые 2 и 4).

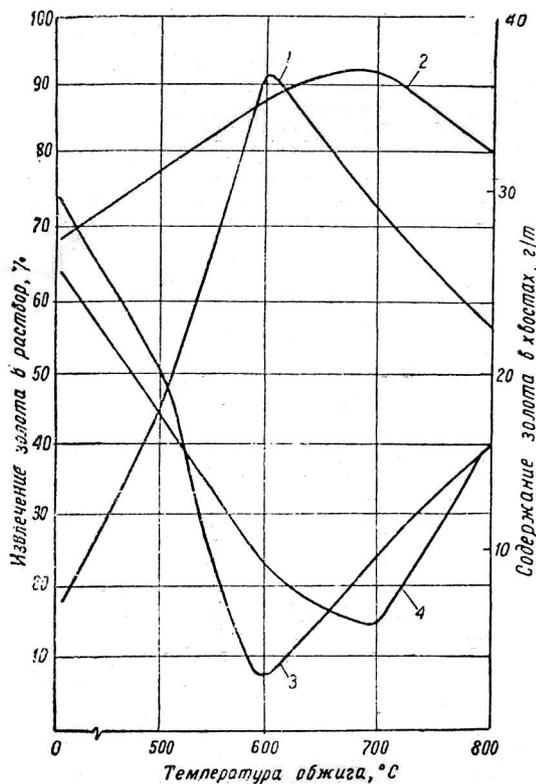


Рис. 6.2. Влияние температуры обжига арсенопирита и пирита на извлечение золота при цианировании 1 — извлечение золота из арсенопиритного огарка; 2 — то же из пиритного огарка; 3 — содержание золота в хвостах после цианирования арсенопиритного огарка; 4 — то же после цианирования пиритного огарка.

Именно при обжиге руд вблизи этих температур монокристаллическая структура арсенопирита и пирита разрушается, что способствует вскрытию мелкого золота, ассоциированного с этими минералами. Поэтому, получаемые при этих температурах огарки, обладают наиболее пористой структурой и, как следствие,

извлечение золота при цианировании достигает 92–94 % (рис. 6.2, кривые 1 и 2). Содержание золота в концентрате в хвостах при данных условиях составляет 3–4 г/т. Обжиг арсенопиритных руд при 973 К обеспечивает извлечение золота при цианировании до 80–85 % в случае исходного его содержания в хвостах до 6–8 г/т.

Выщелачивание золотосодержащих огарков происходит в две стадии: на первой стадии для удаления сопутствующих примесей используют 1–2 % H_2SO_4 , а на второй – цианирование золота. При этом расход цианида уменьшается, извлечение золота возрастает до 97–98 %, а содержание золота в хвостах снижается до 1.0–1.2 г/т.

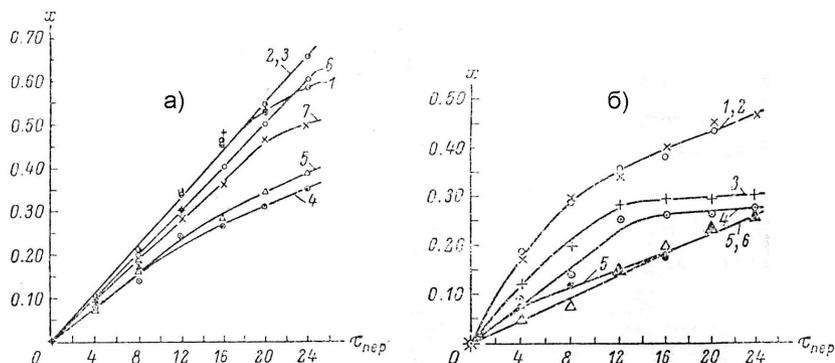


Рис. 6.3. Кривые растворения золота при цианировании после взаимодействия с компонентами газовой фазы при разложения арсенопирита в атмосфере азота (а) и при окислительном обжиге (б):

x — извлечение золота в раствор, мг/мм²; τ — продолжительность перемешивания при цианировании, час.

1 — контрольная пластинка золота при 273 К; 2–7 — пластинки золота после обжига в азоте и 2–6 — в кислороде. Обжиг при температурах (К): 2 — 773; 3 — 873; 4 — 973; 5 — 1073; 6 — 1173; 7 — 1373.

Кинетика и механизм окисления арсенопирита и влияние фазовых превращений FeAsS на величину последующего перехода золота в продуктивный раствор в процессе выщелачивания исследованы авторами [17]. На рис. 6.3 приведены кривые рас-

творения золота в растворах NaCN после взаимодействия с компонентами газовой фазы при разложения арсенопирита в атмосфере азота (а) и при окислительном обжиге арсенопирита (б). В данном случае верхний температурный предел при окислительном обжиге арсенопирита составляет 873–923 К. Установлено, что при обжиге арсенопирита при 973–1073 К даже в инертной атмосфере наблюдается замедление скорости перехода золота в цианистый раствор. Спекание огарка наблюдается при обжиге арсенопирита при 1073 К. Обжиг арсенопирита в окислительной атмосфере при температурах выше 973 К также ингибирует скорость перехода золота в продуктивные растворы при цианировании. Последнее авторы [17] связывают с пассивирующим влиянием кислорода на примеси в металлическом золоте, которые при повышенных температурах диффундируют к границе раздела фаз, концентрация их возрастает и вследствие взаимодействия с кислородом на поверхности золота образуются поверхностные пассивные слои. Эти пассивные поверхностные слои затрудняют доступ реагента (цианида и др.) к золоту. Особенно это наглядно проявляется при исследовании золото–серебрянных сплавов. Поэтому при предварительной обработке огарков кислотами, растворяющими поверхностные оксидные слои, снижается расход цианида и, как показано выше, повышается извлечение золота.

Исследованиями авторов [17] установлено, что наиболее разрыхленная структура огарка арсенопирита образуется при температуре обжига 873–893 К. В этом случае растворы цианидов, активного хлора, брома, иода, тиомочевины и других реагентов хорошо проникают в образующиеся пористые структуры и эффективно переводят в раствор содержащееся в обожженных концентратах золото и серебро.

В настоящее время достоверно установлено, что степень извлечения золота зависит от условий обжига концентрата и конструкции обжиговой печи. Различают одностадийный и двухстадийный окислительный обжиг арсенопиритных концентратов и их руд [18]. В промышленных печах окислительный обжиг арсенопирита целесообразно проводить при температуре,

превышающей температуру инконгруэнтного плавления арсенопирита, равную 875 К (602 °С). При одностадийном окислительном обжиге арсенопиритных концентратов обжиг проводится при 20 % избытке кислорода. При этом температура на подине печи составляет 953–973 К (680–700 °С), а в верхней части печи 1223–1323 К (950–1050 °С). В этих условиях 76 % мышьяка по отношению к исходному переходит в газовую фазу и улавливается в скруберах с водой. Причем, 24 % мышьяка остается в огарке в виде арсената железа. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что существует зависимость между степенью извлечения мышьяка и высотой загрузки арсеничной руды в обжиговой печи. Удаление пара оксида мышьяка затрудняется при слишком высоком слое руды. Это приводит к образованию термически устойчивого ортоарсената железа [10]. По этой причине более полное удаление мышьяка возможно лишь при обжиге арсенопирита в две стадии или в печах кипящего слоя (остаточное содержание мышьяка в огарке в последнем случае равно 0.03–0.1 масс. %) [10]. Следует отметить, что печи кипящего слоя характеризуются высокой удельной производительностью, равной 14–27 т/(м²·сутки) при содержании мышьяка и серы в огарке на уровне 0.03–0.1 масс. % [11]. Однако использование высоких температур при обжиге арсенопиритных концентратов при наличии в них хлоридов приводит к потере около 6 % золота и 10 % серебра вследствие улетучивания их в виде хлоридов. Кроме того, в случае неполного удаления мышьяка из огарка для эффективного извлечения золота путем выщелачивания необходимо предварительно удалить из него остаточный мышьяк путем сернокислотного выщелачивания. Последнее приводит к непроизводительным затратам. Извлечение золота и серебра в этом случае не превышает соответственно 75 и 79 % при выщелачивании тиомочевинной и 67 и 60 % при выщелачивании цианированием. Расход серной кислоты обычно составляет 250 кг/т огарка.

В настоящее время для выщелачивания золота из огарков и других видов золотосодержащих концентратов кроме цианидов (без добавок и с добавками окислителей – H₂O₂, перборатов Na,

Са) используют альтернативные реагенты—растворители: тиомочевина, тиосульфат, ацетонитрилы, полисульфиды, реагент SCUT и др. При технологических процессах цианидного выщелачивания рудного сырья и огарков, используемых более 100 лет (с 1890 г), в раствор извлекаются золото, серебро, медь и др. с образованием очень устойчивых цианидных комплексов. Однако цианидное выщелачивание наносит значительный ущерб окружающей среде [19].

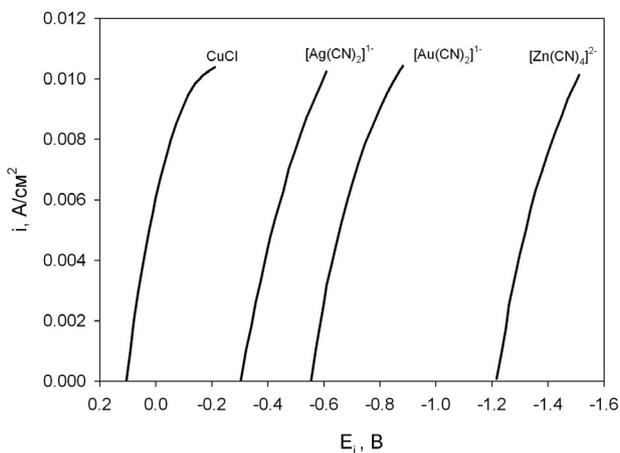


Рис. 6.4. Кинетические кривые извлечения из цианистых растворов золота, серебра и меди при цементации их на цинковой стружке.

Скорость растворения золота при выщелачивании хлором, бром—бромидными и иод—иодидными растворами на 1–2 порядка выше, чем при цианировании. Обычно выщелачиванию золота цианированием (тиомочевинной, тиосульфатом) предшествует измельчение сырья. Выщелачивание проводят в емкостях с перемешиванием пульпы. Измельчение, как было показано в 4–5 главах, часто проводится в среде реагента—растворителя. В цикл измельчения для создания защитной щелочной среды ($pH = 10–11$) при цианировании подают известь или едкий натр. Цианирование проводят в пачуках или баках в условиях интенсивной турбулизации пульпы при перемешивании. Время цианирования 12–50 час. Далее растворы осветляются отстаиванием и фильтрацией и обрабатываются цинковой пылью, которая цементирует золото, серебро, медь и другие,

более электроположительные металлы по отношению к цинку.

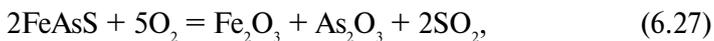
На рис. 6.4 приведены кинетические кривые извлечения из растворов золота, серебра и меди при цементации их на цинковой стружке. Исследования показали, что практически скорость цементации не зависит от концентрации ионов в растворе. В данном случае скорость процесса цементации на твердых электродах и реакций межфазового обмена на жидких лимитировалась диффузионными ограничениями. Теоретические вопросы электрохимических процессов на амальгамных электродах рассмотрены в работах [20–23].

Затраты на процесс фильтрации и цементации цинковой пылью составляют (цент/т) 12.43 и 6.13 соответственно. Всего затраты на эти два процесса составляют 18.56 цент/т [11]. Процессы цианирования с использованием, как отмечалось выше, активированных углей типа «уголь в пульпе» и ионообменных смол «смола в пульпе» используются на многих золотодобывающих предприятиях (см. раздел 4.3, гл. 4). Такие процессы обладают преимуществами перед традиционным выщелачиванием и цементацией цинковой пылью. Величина затрат в первом случае несколько меньше и составляет (цент/т): стоимость смолы – 1.74; реагента для корректировки величины рН – 3.24; эксплуатационные расходы – 8.53; всего – 13.54 [11].

Низкое извлечение при одностадийном обжиге связано с оклюдированием золота и серебра огарком. Последнее обусловлено недоступностью реагентов к поверхности микрочастиц золота и серебра при их выщелачивании цианированием, тиомочевинной или другими реагентами. Микроскопические исследования огарка показали, что он состоит в основном из магнетита и гематита. Однако, необожженные частицы сфалерита также были обнаружены. Шарообразные гранулы пиротита (FeS), покрытые слоем магнетита (Fe_3O_4) также наблюдались. Гранулы имели высокую, низкую и среднюю пористость.

Интересные данные были получены при изучении минералогического состава и распределения золота в арсенипиритных рудах содержащих (% , масс.) As 15.0; S 10.1; SiO_2 13.3; Al_2O_3 14.4; Fe_2O_3 6.3; Au 12.08 г/т и Ag 1.0 г/т [12]. Исследования распреде-

ления золота в различных минералах показали, что 90 % золота приходится на сульфиды. Основным носителем золота является пирит, который содержал золота 258,65 г/т. Причём, наиболее высокие содержания золота приходятся на тонковкрапленный мышьяк, содержащий пирит крупностью менее 15 мкм. Содержание золота в нем повышается до 320.99 г/т. Последнее было установлено с помощью сканирующего микроскопа, Причем оказалось, что золото не адсорбируется поверхностью пирита и не образует изоморфные замещения в его кристаллической решетке. Оно существует в форме субмикроскопических включений крупностью менее 0.2 мкм. Эти данные свидетельствуют, что гравитационные и флотационные процессы являются эффективными для обогащения арсенопиритных, пиритных и сульфидных золотосодержащих руд. Как показано в [13], при обогащении золотосодержащих руд для перевода золота, ассоциированного с сульфидами и арсенидами, в богатый вторичный гравикоцентриат необходимо сочетать гравитационное обогащение с флотационным. Такой концентрат легко перерабатывается в металлическое золото, которое является конечным продуктом технологического процесса. Однако в практике золотодобычи часто встречаются углистые золото–мышьяковые руды и концентраты. В процессе переработки углистые вещества превращаются в углеродные сорбенты, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к цианидным комплексам золота и серебра. В этом случае неприменимы стандартные технологические схемы выщелачивания золота и серебра из огарков. Удалить мышьяк и углерод одновременно удается лишь при температуре 700 °С и выше [18]. Однако при этих температурах происходит термическая пассивация поверхности золота, огарки получают оплавленными, безпористыми, непригодными для цианирования. Поэтому для вскрытия золота и серебра углистых золотосодержащих руд и концентратов обжиг проводят в две стадии. На первой стадии удаление мышьяка проводят при ограниченном количестве воздуха, а на второй стадии «выжиг» всего углерода осуществляют при значительном избытке кислорода.



и рассчитывали теоретически необходимый расход воздуха для полного окисления горючих компонентов концентратов. Следует отметить, что уравнения (6.27) и (6.28) лишь в первом приближении описывают химизм реакций, протекающих при обжиге арсеникопиритных концентратов (см. ниже). Экспериментальным путем авторами [18] установлено, что при обжиге концентрата на первой стадии расход сжатого воздуха составлял 0.7–0.85 нм³/кг концентрата, а на второй стадии – 2.4–3 нм³. Для псевдоожижения используемых концентратов линейная скорость воздуха в кипящем слое должна составлять 0.09–0.1 м/сек.

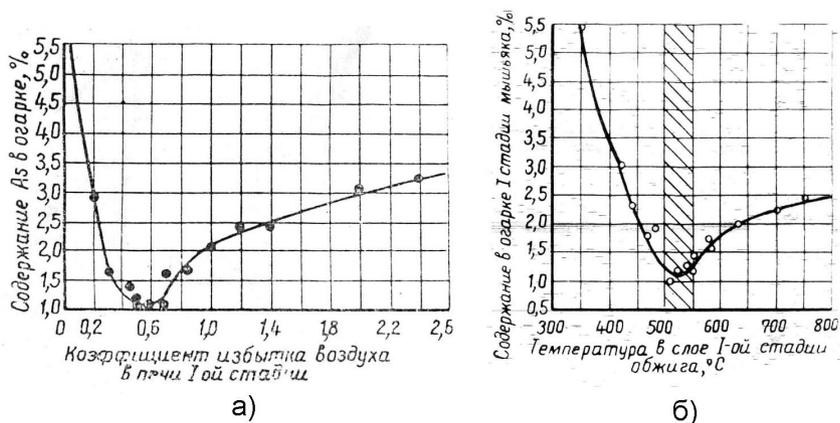


Рис. 6.6. Влияние коэффициента избытка кислорода воздуха (а) и температуры (б) на содержание мышьяка в огарке первой стадии обжига концентрата [18].

Исследования авторов [18] показали, что максимальное удаление мышьяка на первой стадии обжига наблюдается при коэффициенте избытка воздуха α , равном 0.5. Коэффициент α

представляет собой отношение подаваемого количества кислорода воздуха к теоретически необходимому количеству кислорода. Как видно из рис. 6.6,а при $\alpha = 0.5-0.6$ при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается и минимальное содержание мышьяка в огарке. Содержание свободного кислорода в газовой фазе над кипящим слоем концентрата при $\alpha = 0.5$ равно 2 %. Увеличение содержания кислорода для случая $\alpha > 0.5$ приводит к образованию арсенатов железа и снижению выходов золота при цианировании.

Вторым важным фактором при удалении мышьяка на первой стадии является температурный режим обжига концентрата. На рис. 6.6,б показана зависимость содержания мышьяка в огарке первой стадии обжига. Видно, что минимум содержания мышьяка в огарке приходится на температуры обжига $500-550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры обжига до более высоких температур приводит к образованию нелетучих оксидов AsO_2 (т. пл. $927\text{ }^{\circ}\text{C}$) и As_2O_5 (т. пл. $827\text{ }^{\circ}\text{C}$) и большого количества арсенатов железа. Снижение температуры в кипящем слое ниже $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ также пагубно отражается на качестве огарка, так как остается значительное количество неразложившегося арсенопирита.

На второй стадии термической обработки углистых арсенопиритных концентратов для полного удаления углерода и максимальной десульфуризации обжиг проводят при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\alpha-1.5$. Термическая устойчивость арсенопирита в инертной атмосфере несколько выше. По данным [18] процесс термического разложения арсенопирита в атмосфере инертного газа следует разделить на три температурные зоны: 1) зона устойчивого состояния арсенопирита (до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2) переходная зона ($550-750\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3) зона полного разложения арсенопирита до троилита FeS ($750-1100\text{ }^{\circ}\text{C}$). В переходной области в различных количественных соотношениях сосуществуют фазы арсенопирита FeAsS и троилита FeS . При $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление паров мышьяка над арсенопиритом достигало 100 мм рт.ст. , а при $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1 атм. Экзотермические реакции мышьяка и серы с кислородом сдвигают границы устойчивости системы $\text{FeAsS} \mid \text{O}_2$ в область более низких температур, поскольку температура кипения продукта реакции As_2O_3 (As_4O_6) равна $461\text{ }^{\circ}\text{C}$ (т.пл. $278\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На рис. 6.7,а показано влияние температуры обжига (вторая стадия) на содержание золота в кеках цианирования огарка. Температура обжига оказывает влияние на полноту сгорания углистого углерода. Видно, что снижение температуры ниже 635 °С приводит к резкому увеличению содержания золота в кеках цианирования из-за сорбционной активности неокисленного углерода по отношению к растворенному цианидному комплексу золота $K[Au(CN)_2]$.

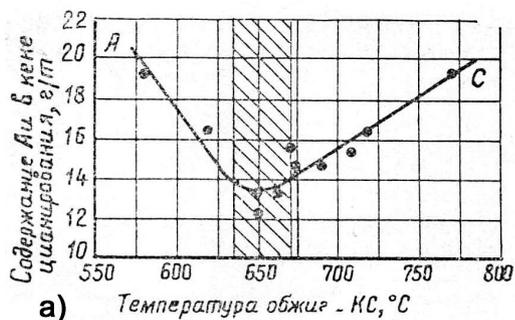
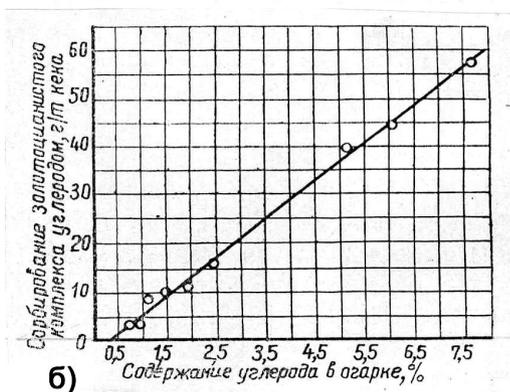


Рис. 6.7. Влияние температуры на содержание золота в кеках цианирования огарка (а) и влияние углерода на извлечение золота при цианировании огарков (б) [18].



Исследования показали, что потери золота прямо пропорциональны (рис. 6.7,б) содержанию углерода в огарке. Ход кривой зависимости количества сорбированного комплекса $K[Au(CN)_2]$ от остаточного содержания углерода в огарках, поступающих на цианирование, отсекает на оси абсцисс величину отрезка, равную 0,3 % $C_{\text{угля}}$. Эта величина (0,3 % $C_{\text{угля}}$)

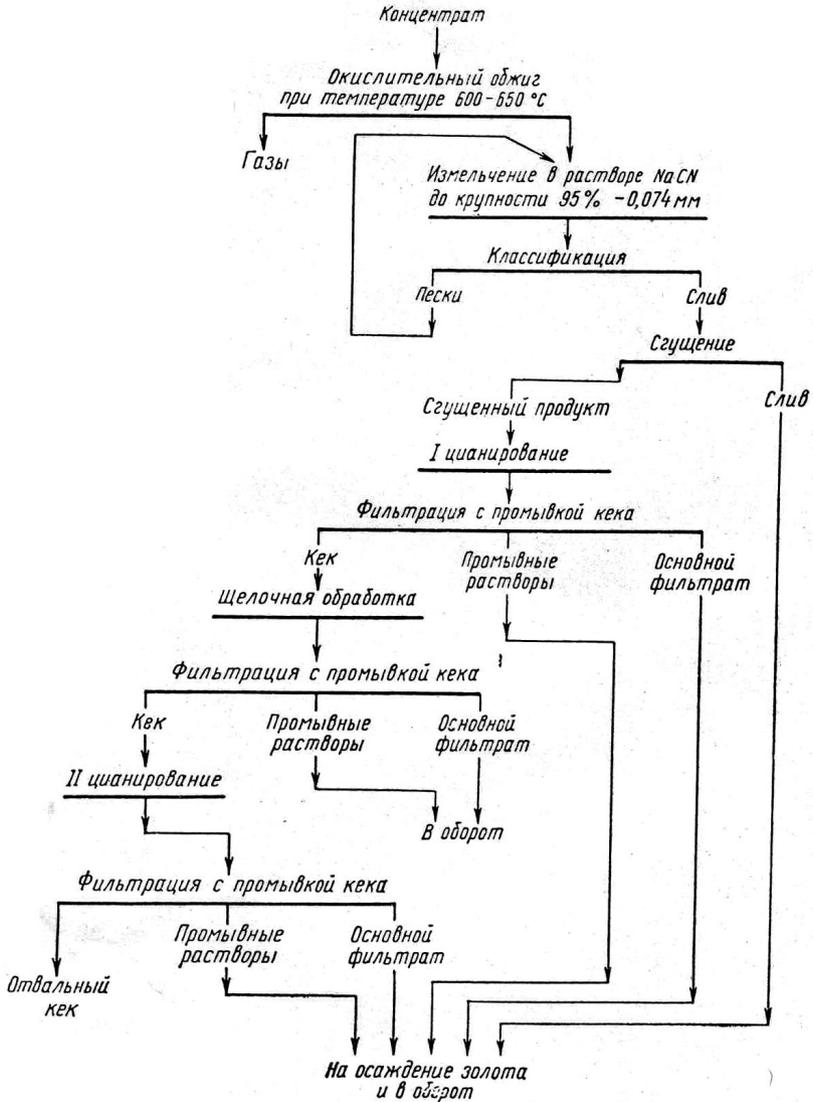


Рис. 6.8. а. Технологическая схема двухстадийного обжига углистого золотомышьякового концентрата [18].

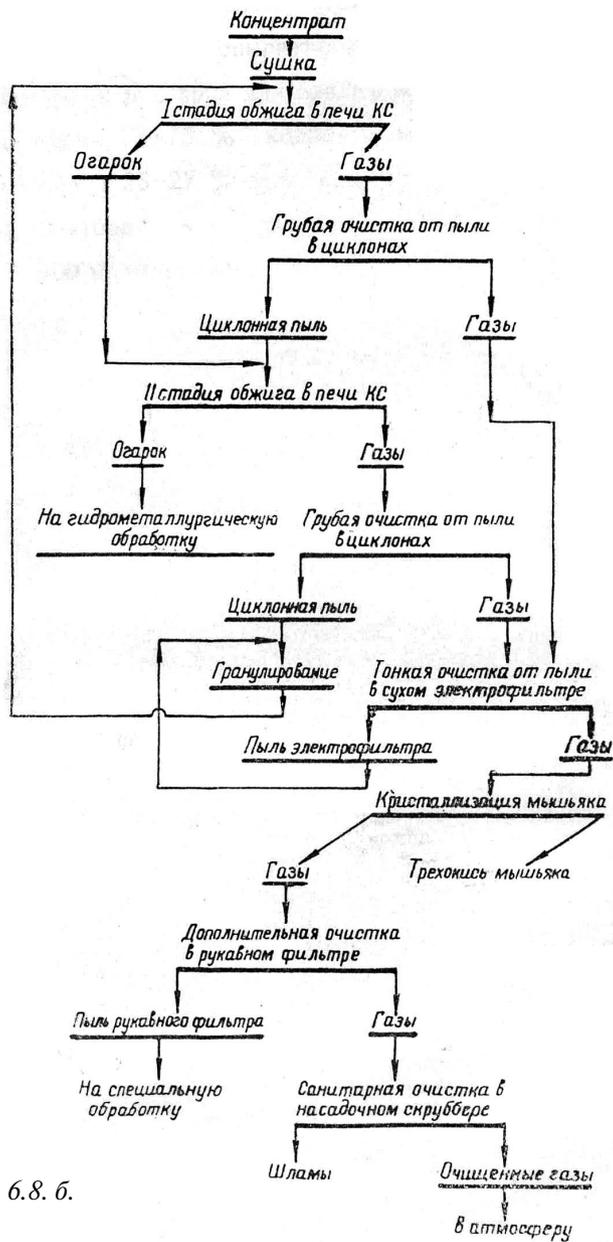


Рис. 6.8. б.

отвечает максимально допустимому содержанию углерода в огарках, поступающих на цианирование золота. Причем, поскольку было установлено, что углерод оказывает сильное отрицательное влияние на процесс цианирования золота в огарках, то для получения минимального содержания углерода в огарках технологические параметры обжига были скорректированы следующим образом: температура кипящего слоя 1-й печи КС – 550 °С при $\alpha = 0.85$ (I – стадия) и температура кипящего слоя 2-й печи КС – 670 °С при $\alpha = 1.8$ (II – стадия).

Технологические испытания проводили по схеме, приведенной на рис. 6.8. К исходному концентрату, поступающему на обжиг в первую печь, подшихтовывали смесь гранулированных пылей циклона и электрофильтров в количестве, отвечающем их выходам (примерно 30 %). Удельная производительность 1-й печи КС составляла по загрузке 9 т/м² в сутки, а 2-й печи КС – около 6.5 т/м² в сутки.

В результате проведенных исследований и испытаний технологии авторами [18] разработан технологический процесс вскрытия золота углистого арсенопиритного концентрата путем непрерывного двухстадийного обжига с получением огарка для извлечения золота цианированием. При этом основное количество золота 73–75 % концентрировалось в огарке, выход которого составлял 50 % от исходного, а 25–27 % золота распределялось между пылями электрофильтра, кристаллизатора и рукавных фильтров. Производительность установки составляла 350–400 кг концентрата в сутки.

Интересный способ переработки полиметаллических руд и концентратов, содержащих благородные металлы, мышьяк, углерод и серу, разработан авторами [24]. Процесс извлечения благородного металла включал следующие технологические операции: измельчение материала до получения частиц желаемого размера (50–80 % частиц проходят через сито 200 меш, имеющее 200 отверстий на линейный дюйм); обжиг измельченного материала в псевдоожиженных или кипящих слоях в условиях, способствующих окислению или выгоранию углерода и серы, отделения в циклонах твердых частиц, содержащих благо-

родные металлы, и преобразования мышьяка, находящегося в газовой фазе, в нерастворимую форму путем введения добавок взаимодействующих с мышьяком (гидроксиды или хлориды железа, кальция, магния и бария, пирит или железо), и вывод соединений мышьяка из процесса; выщелачивания благородных металлов, в том числе и золота, из обожженных материалов. Обжиг арсенопиритных руд в псевдоожиженных или в кипящих псевдоожиженных слоях проводили в установках схематически представленных на рис. 6.9. В установке с псевдоожиженным слоем (рис. 6.9,а) поток воздух в смеси с контролируемым количеством кислорода, подаваемых снизу слоя вместе с рециркулирующим материалом из циклона нагрева (или от ряда установленных параллельно с циклонами), удерживал слой в высокой степени турбулентности, которая приводила к однородности реакционной смеси и протеканию гетерофазных реакций с высокими скоростями. Время нахождения частиц руды в псевдоожиженном слое зависело от ее свойств и природы вводимых добавок, концентрации кислорода и других факторов. В установке с кипящим псевдоожиженным слоем реализуется более интенсивный циркуляционный процесс, обеспечивающий более высокую производительность. Величина полного времени нахождения компонентов обжигаемых руд в таком слое определяется количеством проходов компонентов обжига через псевдоожиженный слой. Время нахождения компонентов в псевдоожиженном слое является суммарным временем для всех частиц, циркулирующих в этом слое и должно быть достаточным для обеспечения полной раскрываемости золота и связывания мышьяка в нерастворимые в дождевой воде соединения.

Для достижения этих целей обжиг руды проводили при одновременном преобразовании мышьяка с помощью вышеприведенных добавок в нерастворимые оксидные соединения мышьяка (V) типа арсенатов металлов, если обжиг производится в отсутствие паров воды, или в соединения типа скородита ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или ферромышьяксодержащих компаундов и если обжиг производили в присутствии паров воды (см. ниже). Добавки вводили в количествах в 1–4 раза превышающих сте-

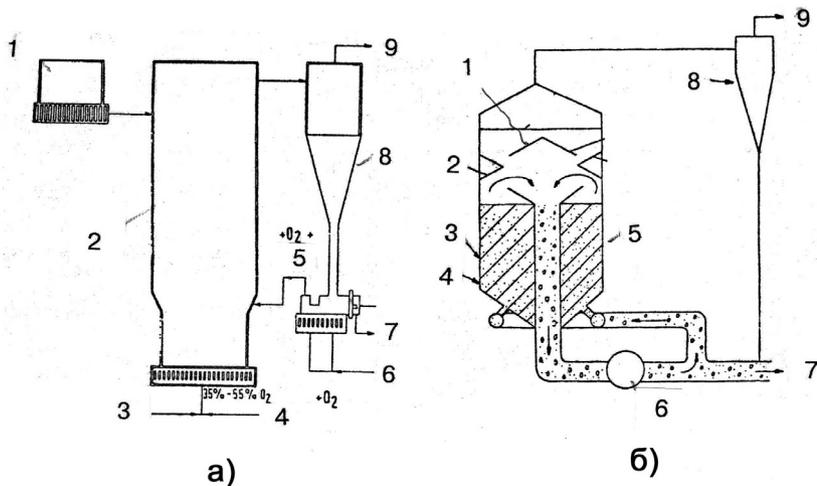


Рис. 6.9. Схема установки с псевдооживленным слоем (а) и кипящим псевдооживленным слоем (б) [24]

а) 1 – загрузка подогретой руды в печь для обжига; 2 – реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем; 3 – подача кислорода; 4 – подача воздуха до содержания кислорода 35–55 об.%; 5 – подача воздуха, кислорода и обожженного материала; 6 – подача нагретого воздуха и кислорода; 7 – отвод горячего продукта обжига – огарка; 8 – циклон; 9 – нагретый газ из циклона и обожженный материал (связанный в нерастворимые соединения мышьяк);

б) 1 – отражательный экран; 2 – отражательная перегородка; 3 – подача подогретой руды; 4 – подача смеси воздуха и кислорода; 5 – корпус; 6 – насос; 7 – продукт обжига – огарок; 8 – циклон; 9 – выходящий газ и связанный в нерастворимые соединения мышьяк.

хиометрически необходимые для образования стабильных нерастворимых арсенатов при дозированном впрыскивании кислорода в количестве, не превышающем 65 % объемных для окисления арсенидов и сульфидов до соответствующих арсенатов и сульфатов. В этих условиях летучий мышьяк преобразуется в нерастворимую форму в газовой фазе в два этапа: 1) после удаления твердых частиц из газовой фазы (в циклонах, керамических фильтрах или электрофильтрах) в газообразную фазу вводят вышеприведенные добавки в виде тонкодисперсных частиц (80 % размером 10–200 мкм); 2) при контакте летучих

соединений мышьяка (As_2O_3 , $T_{\text{кип}} = 735 \text{ K}$; As_2S_3 , $T_{\text{кип}} = 835 \text{ K}$; As_2S_3 , $T_{\text{суб}} = 773 \text{ K}$) с вышеприведенными добавками на втором этапе обжига в атмосфере при содержании кислорода менее 1 об. % и температуре 823 К, которая ниже температуры образования расплавленной фазы на частичках (материале) руды. Последнее обусловлено тем, что расплавленная фаза после затвердевания блокирует доступ реагентов (цианидов, тиомочевины и др.) при выщелачивании к поверхности зерен золота и других благородных металлов. Обжиг в вышеприведенных режимах гарантирует испарение и немедленное взаимодействие мышьяка с добавкой с образованием арсенатов и ферриарсенатных и более сложных кальцийферрихромарсенатных компаундов мышьяка. Выщелачивание золота проводили цианидом в течение $\tau = 24 \text{ ч}$ при его расходе 2.72 кг на тонну обожженной руды. Как видно из рис. 6.10,а максимум на кривой η , % – T при $\eta = 92 \text{ \% Ai}$ приходится на температуру обжига 475 °С (748 К). При других температурах обжига руды извлечение золота снижается. Несколько лучшие результаты ($\eta = 92.5 \text{ \% Ai}$) получены при выщелачивании золота из обожженной руды гипохлоритом натрия ($\tau = 24 \text{ ч}$) при его расходе 11.34 кг/т. В этом случае (рис. 6.10,а) максимум на кривой η , % – T также приходится на температуру 475 °С (748 К). Если же обжиг руды проводить в воздухе (см. рис.6.10,б) максимум извлечения золота (–83.7 %) при выщелачивании наблюдается при более высокой температуре, равной 600 °С (873 К). Разность температур между опытами, приведенными на рис.6.10,а и 6.10,б составляет $\Delta T = 125 \text{ °C}$. Следовательно, обогащая воздух кислородом можно экономить на энергозатратах. В целом при оптимальных условиях извлечение золота из огарков составляло 87.2–96 %.

Интересные результаты были получены в той же работе при обжиге арсениопиритных концентратов в псевдоожиженном слое при температуре, которая ниже температуры конденсации оксидов и сульфидов мышьяка и других его соединений. Извлечение мышьяка и его соединений проводили при введении в газовую фазу одного или более веществ, выбранных из оксидов, гидроксидов, карбонатов и сульфатов железа, кальция,

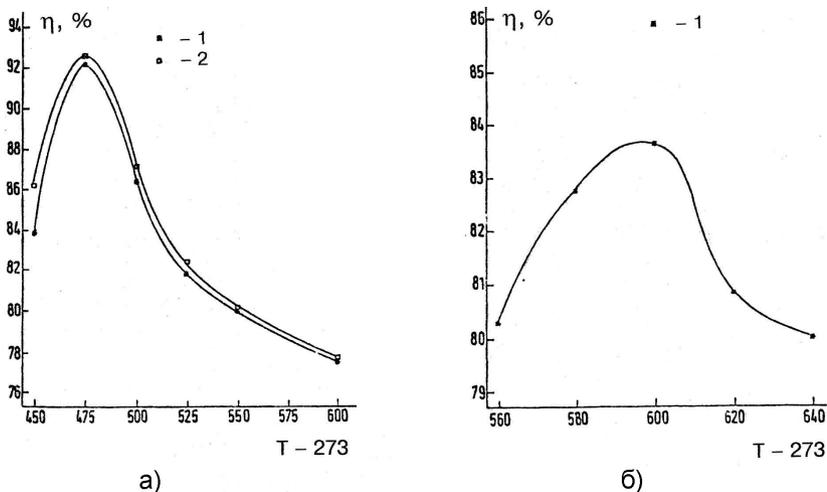


Рис. 6.10. Зависимость извлечения золота от температуры при выщелачивании из огарка, полученного при обжиге в обогащенной кислородом газообразной атмосфере (а) и в воздухе (б) [24]

- а) 1 – цианирование с применением активированного угля в щелочи (CIL); 2 – цианирование CIL с предварительной обработкой хлором;
 б) 1 – цианирование с применением активированного угля в щелочи (CIL).

магния и бария, пирита или железа крупностью менее 3 мм при 573–1073 К в присутствии паров воды (0.5–10 об. %) при содержании в газовой фазе не менее 1 об. % кислорода. Установлено, что в этих условиях образуются стабильные нерастворимые в дождевой воде, как отмечалось выше, арсенаты типа скородита, которые отделяются из газового потока и выводятся из цикла. Следовательно, наблюдается ингибирование растворения соединений мышьяка(IV).

В заключение рассмотрения работы [24] следует особо отметить оригинальность решения проблемы мышьяка, являющейся узким местом в золотодобывающей промышленности при переработке арсенопиритных руд. В работе [20], авторы преобразовывая мышьяк, как отмечалось выше, в нерастворимые в дождевой воде соединения, содержащие мышьяк в высшей степени окисления в составе оксидов типа скородитов, сульфидов и

компаундов мышьяка типа металлокомплексов железа и других металлов достигли возможности сбрасывать эти соединения в отвалы, не нанося ущерба окружающей среде. Кроме того, выщелачивание золота из материалов обжига с ингибированным мышьяком(V) можно проводить не только используя цианиды – экологически опасные реагенты, как это осуществляли в работе [20]. По нашему мнению, извлечение золота из материалов продуктов обжига можно проводить и другими экологически чистыми реагентами – тиосульфатами, тиомочевинной, полигалидами, межгалоидными соединениями и др. В последнем случае способ переработки арсенопиритных руд с полным правом можно отнести к экологически чистым.

Близок к рассмотренному в работе [24] методу и способ обжига золотоносных мышьяксодержащих и сульфидных руд и концентратов, разработанный авторами [25]. На рис. 6.11а,б приведены два типа печей с кипящим слоем, используемых последовательно: а) печь КС со стационарным псевдоожженным слоем, б) с циркулирующим псевдоожженным слоем. На рис. 6.11,в приведена схема устройства транспортного реактора, оборудованного циклонным уловителем твердых частиц. В печь КС со стационарным псевдоожженным слоем (рис. 6.11 а) материалы для обжига (измельченный арсенопирит, сульфиды, смешанные с известью) подают в реактор 1 через отверстие 2. В реакторе 1 материал для обжига попадает на подину 4, расположенную над камерой повышенного давления 5, суспендируется за счет подаваемого через подину оживающего газа (воздуха, обогащенного кислородом) через газовое впускное отверстие 6, и образует сжиженный слой 3.

Обжиг суспендированных частиц с тонкоизмельченной известью протекает в псевдоожженном слое 3 и реакторном пространстве 13. Температура в реакторном пространстве печей КС поддерживается на уровне 500–800 °С (773–1073 К). Используемые в качестве добавки реагенты – соединения кальция (оксид кальция, известняк или гидратированная известь) поглощают все оксиды мышьяка и серы, образующиеся в процессе обжига. Свободный кислородсодержащий газ подают в

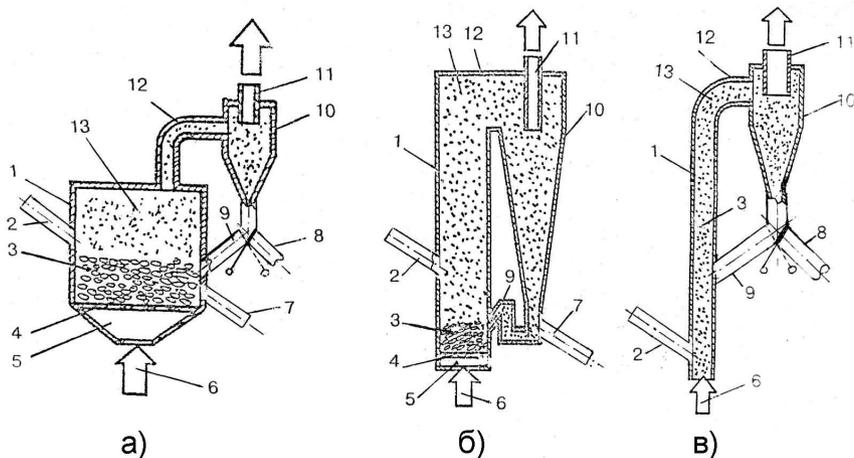


Рис. 6.11. Схематическое устройство печей КС со стационарным псевдооживленным слоем (а) и с циркулирующим псевдооживленным слоем (б) и транспортного реактора (в), оборудованных циклонными пылеуловителями:

1 – реактор; 2 – подача исходного материала (арсенопирит, сульфид) и реагентов (известь); 3 – псевдооживленный слой; 4 – подина; 5 – камера высокого давления; 6 – впускное отверстие ожигающего газа; 7 – выход обожженных продуктов; 8 – отвод циклонной пыли; 9 – возврат пыли в реактор; 10 – циклонный уловитель пыли; 11 – очищенный газ из циклона; 12 – соединительная труба; 13 – реакторное пространство.

реакторное пространство 13 для окисления арсенопиритов, арсенидов и сульфидов до соответствующих оксидов металлов и оксидов мышьяка и серы. Известь, арсениды и/или сульфиды очень тщательно распыляют при вводе по патрубку 2 в реакторное пространство 13 в стехиометрически достаточном количестве для связывания оксидов компонентов, образующихся при обжиге. При гомогенном суспендировании известь полностью связывает оксиды мышьяка и серы. Продукты обжига выводятся через патрубок 7. Тонодисперсные частицы вместе с несущим газом поступают по трубопроводу 12 в циклонный уловитель 10. Накопившаяся в циклонном уловителе 10 пыль отводится через патрубок 8 или направляется на дожигание через соединительную трубу 9 в реакторное пространство.

Способ рассмотрен в работе [25] на примере обжига тугоплавкой сульфидной золотоносной руды, содержащей сульфид золота (4.2 мольн. доли Au) и 7 % сульфидной серы. Сульфидные золотоносные руды (или рудные концентраты) и диспергированные соединения кальция тонко измельчали, примерно 100 % минус 326 меш, что отвечает 100 %—му прохождению через сито с 326 отверстиями на линейный дюйм (25.40 мм), а преимущественно примерно 80 % минус 400 меш (400 отверстий на линейный дюйм), направляли в реакторное пространство агрегата, в котором их обжигали при 675–700 °С (848–973 К). Обжиг проводили при создании в реакторе циркулирующего псевдооживного слоя суспендированных частиц. В процессе обжига происходили реакции окисления сульфидной серы до оксидов серы (SO_2 , SO_3), их взаимодействие с оксидами кальция с образованием, в качестве конечного продукта, сульфата кальция, ограничено растворимого в воде. Причем, соответственно 93 и 98 %—ное поглощение серы наблюдалось при добавлении 4.5 кг/час извести и при 126 % стехиометрическом содержании кислорода в исходном газе и <18 % O_2 в отходящем газе. В патенте [25] рассмотрены конструкции агрегатов как для проведения обжига золотоносных мышьяк— и сульфидсодержащих руд и концентратов, так и вывода из процесса суспендированных частиц продуктов реакции. По утверждению авторов [25] метод суспензионного обжига высокоэффективен и применим для экологически чистой переработки сульфидно—мышьяковистых золотосодержащих руд и концентратов, так как, связывая летучие оксиды мышьяка, он переводит их в нерастворимые соединения.

Пирометаллургический способ извлечения драгоценных металлов из гравитационных концентратов, развитый в патенте [26], включает окислительный обжиг с получением огарка, приготовление шихты и плавку полученной шихты на железонатриевый шлак и золотосодержащий сплав. Перерабатываемый гравитационный концентрат содержал следующие компоненты (мас. %) Au 10, Ag 30, Si 40, S 30, Fe 30, Cu 5 и K по 5, а также небольшие количества Ti, V, Mn, Pb и др. Используемая шихта состояла из следующих ингредиентов, мас. %: натриевая (калие-

вая) селитра 35–43, бура 20–30, огарок 35–43. Окислительный обжиг концентрата проводили при температуре 600–800 °С (873–1023 К) в течение 10–15 ч. Степень десульфаризации концентрата составляла 51 %, а выход огарка 85 % от исходного. Полученный огарок шихтовали с селитрой при соотношении (мас.), равном 1:1. Буру вводили дробными частями в процессе плавки шихты в индукционной печи. В начале плавки при 1373–1473 К вводили 1/10 часть буры, затем при образовании проплавленной густой массы добавляли 1/5 часть буры, которая способствовала образованию жидкоплавкого шлака, полному разложению концентрата и переводу его в шлак. Всю массу перемешивали, и, когда она становилась жидкой, ее сливали в изложницу. После охлаждения изложницы металл выбивали и отделяли от шлака механическим способом. В результате плавки получали концентрированный слиток драгоценных металлов. По предложенной в [26] технологии из гравитационного концентрата извлекали 99.0–99.9 % золота и 75–97 % в золото-серебрянный сплав, содержащий 34–70 % Au и 5–17 % серебра. В отработанном шлаке содержание золота и серебра составляло 0.03 и 0.06 % соответственно.

При окислительном обжиге арсенопиритных руд Украинского рудоносного щита для удаления мышьяка в зависимости от природы руд и концентратов можно применять одностадийный или двухстадийный окислительный процесс в модернизированных многосекционных печах кипящего слоя. При обжиге мышьяксодержащих сульфидных безуглистых концентратов удаление мышьяка и серы можно осуществить в одну стадию. При обжиге углистых руд и концентратов необходимо применять двухстадийный процесс обжига. На первой стадии для того, чтобы удалить основное содержание мышьяка окислительный обжиг следует проводить в условиях недостатка кислорода в печах с дискретно повышающейся от секции к секции температурой (от 500 до 650 °С). Для примера на рис. 6.12 приведена технологическая схема двухстадийного процесса окислительного обжига арсенопирита с расходными коэффициентами реагентов и количествами получаемых продуктов по [27].

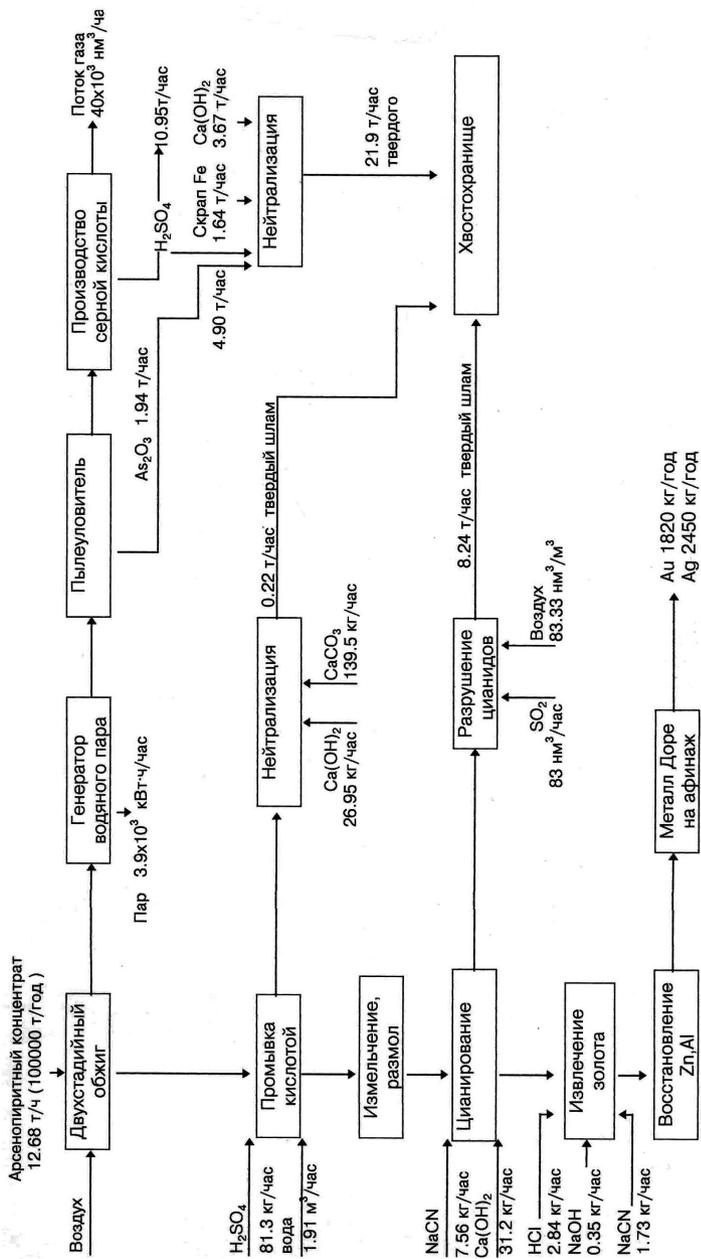


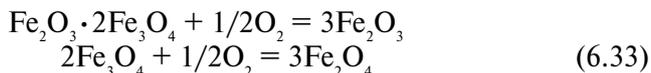
Рис. 6.12. Принципиальная технологическая схема переработки арсенистого концентрата с двухстадийным окислительным обжигом (производительность установок 100 тыс. т концентрата в год) [27].

Двухстадийному обжигу подвергали арсенопиритный концентрат следующего состава (вес. %): Fe 40; S 41; As 12; Zn 0.8; Cu 0.08; Pb 0.7; Sb 0.12; нерастворимый остаток 4.8; влажность 7; содержание золота Au 26 г/т, и серебра Ag 35 г/т [27].

Следующие реакции являются основными на первой стадии двухстадийного окислительного обжига:

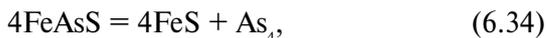


Обжиг проводится при недостатке кислорода и постепенно наращиваемых температурах 500; 550; 600; 650 °С. Пирротин (FeS) образуется по реакции (6.30), а магнетит (Fe₃O₄) – по реакциям (6.31) и (6.32). Причем на второй стадии магнетит Fe₃O₄ полностью окисляется до пористого гематита



Двуокись серы (SO₂) и на первой, и на второй стадиях окислительного обжига непрерывно удаляется потоком воздуха из зоны реакции и после очистки от твердых частиц (пыли) поступает в сернокислотное производство (см. рис. 6.12).

При температурах, превышающих 600 °С, окислению арсенопирита предшествует его диссоциация



а конечный продукт – димеризованный триоксид мышьяка образуется по реакции



Зависимость давления пара As₄O₆ от температуры описывается уравнением

$$\lg p \text{ (мм рт.ст.)} = 7.16 - 3130/T. \quad (6.36)$$

Расчет по уравнению (6.36) показал, что давление паров As₄O₆ при 734 К (461 °С); 773 К (500); 873 К (600) и 973 К (700 °С) соответственно равно 760 мм рт. ст. (1 атм); 1291 (1.69 атм); 3755 (4.94 атм) и 8770 мм рт. ст. (11.54 атм). Поскольку As₄O₆ (газ) не реагирует с Fe₃O₄, то он переходит в газовую фазу. Далее в процессе переноса и охлаждения ниже температуры плавления 734 К (461 °С) As₄O₆ (газ) конденсируется в виде твердой фазы триоксида мышьяка As₂O₃. Однако, триоксид мышьяка при наличии избытка кислорода и температуре выше 873 К (600 °С) может окисляться до пентаоксида мышьяка



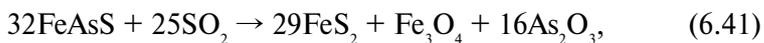
В зависимости от температуры и скорости отвода триоксида мышьяка из зоны реакции пентаоксид мышьяка может оставаться в огарке и вступать в реакции с оксидами железа. При этом образуются арсенаты двух- и трехвалентного железа Fe₃(AsO₄)₂ и FeAsO₄. Арсенаты железа практически нелетучи и полностью остаются в огарке. Последнее создает экологические проблемы. Кроме того было установлено, что обжиг при высоких температурах оказывает вредное влияние на извлечение золота из арсенопиритных концентратов и руд. Извлечение золота и серебра из огарков после двухстадийного окислительного обжига арсенопиритных концентратов цианированием составляет не более 70–75 %. Низкое извлечение золота и серебра в этом случае обусловлено тем, что при высокотемпературном окислительном обжиге протекают процессы рекристаллизации и спекания частиц оксидов. Эти процессы приводят к уменьшению пористости огарков. При окислительном обжиге арсенопиритных концентратов золото приобретает подвижность при 500 °С. Оно выходит на границы зерен арсенопирита. Скопления зерен золота образуются при высоких температурах обжига [28]. Поэтому срастание (слияние) микроскопических частиц золота приводит к облегчению доступа реагентов по

образующимся каналам к поверхности золота и, как следствие, к увеличению извлечения золота.

По данным ИРГИРЕДМЕТА, извлечение мышьяка в возгон составляет 84–85 %, содержание в огарке 1–1,5 %, а извлечение серы в газовую фазу составляет 90 % при двухстадийном обжиге арсенопирита. Извлечение золота 92 % было получено при цианировании огарков, содержащих после двухстадийного обжига 3.5–4.0 г/т золота [29]. Различие в извлечении золота, полученное в работах [27, 29] может быть обусловлено тем, что двухстадийный процесс окислительного обжига арсенопирита является тонким технологическим процессом. Он требует соблюдения оптимальных технологических параметров ведения процесса, таких как температура, концентрация кислорода в газовой фазе, гидродинамические условия массообмена. Кроме того, низкое извлечение золота и серебра при окислительном обжиге, чрезвычайная ядовитость соединений мышьяка, их потенциальная опасность для окружающей среды и нестабильность рынка триоксида мышьяка приводят к поиску альтернативных технологий переработки арсенопиритных концентратов. Поэтому предпринимаются попытки разработки новых экологически чистых технологий переработки арсенопиритных концентратов. Исследования по замене обжига арсенопиритных концентратов их пиролизом в инертной атмосфере при температуре выше 600 °С проводились многими авторами [24, 25]. При высоких температурах в инертной атмосфере мышьяк и сера реагировали между собой в газовой фазе, образующиеся сульфиды мышьяка конденсировали и утилизировали в соответствии с реакциями:



В атмосфере SO_2 реакции пиролиза арсенопирита начинались при 723 К (450 °С) и завершались при 873 К (600 °С)



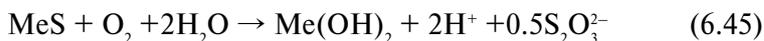
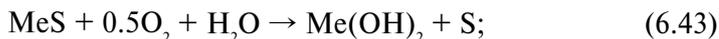
Образцы арсенопирита, которые были подвергнуты пиролизу в атмосфере SO_2 , показали более высокое извлечение золота при цианировании ($>90\%$). Кроме того, замена окислительного обжига пиролизом в атмосфере SO_2 привела к сокращению вредных выбросов в атмосферу.

Капитальные затраты на строительство золотодобывающего предприятия, использующего технологию окислительного обжига и перерабатывающего 100 тыс. тонн/год арсенопиритных концентратов с содержанием золота 26 г/т, а серебра 35 г/т по одностадийному процессу, составляют 10.64 млн.\$, стоимость оборотных средств составляет 7.0 млн.\$/год, а стоимость продукции по данным авторов [27] (1820 кг Au, 2450 кг Ag, 86000 тонн серной кислоты) составляет 32 млн.\$/год (при цене золота 14.468 \$/г, серебра 0.2089 \$/г, серной кислоты 60 \$/т). Капитальные затраты на строительство золотодобывающего предприятия, перерабатывающего 100 тыс. тонн /год тех же арсенопиритных руд в случае двухстадийного процесса окислительного обжига составят 9.88 млн.\$, стоимость оборотных средств 6.0 млн. долл. США/год, а стоимость продукции (1820 кг Au, 2450 кг Ag, 125000 тонн серной кислоты и 15.5 т триоксида мышьяка) составит 34.4 млн.\$/год. Окупаемость затрат при одностадийном окислительном обжиге составит 6 месяцев 19 дней, а в случае двухстадийного обжига 5 месяцев 16 дней.

6.3. Автоклавное окисление арсенопиритных и сульфидных руд

Выщелачивание сульфидных и арсенопиритных руд проводят в нейтральных, кислых и щелочных средах, в отсутствие и в присутствии окислителей, при низкотемпературных ($< 118\text{ }^\circ\text{C}$; темп.пл. серы $119.3\text{ }^\circ\text{C}$) и высокотемпературных ($> 20\text{ }^\circ\text{C}$) режимах. Предпосылкой оценки вероятности окисления арсенопиритных и сульфидных руд в водных растворах могут служить величины изменения свободных энергий Гиббса и значения стандартных электродных потенциалов сульфидов, арсенидов и арсенопирита, приведенные в табл. 6.1.

Изменения свободных энергий Гиббса при образовании сульфидов, арсенидов и арсенопирита в стандартных условиях, за исключением сульфида золота (I), отрицательны. Изменения свободных энергий окисления сульфидов и арсенидов при окислении в водных средах по реакциям



можно рассчитать по закону Гесса или по уравнению, предложенному в работе [30]

$$\Delta G = 4.184(\Delta G^\circ - 1.36 \lg \text{Pr}_{\text{MeS}} / \text{Pr}_{\text{Me}(\text{OH})_2} - 1.36 \lg \text{P}_{\text{O}_2}^n + 1.36 n_1 \lg [C_1] - 1.36 n_2 \lg p\text{H}); \quad (6.47)$$

где ΔG° – стандартная энергия Гиббса окисления ионов серы, которая для реакций (6.43) – (6.46) при учете коэффициента 4.184 соответственно равна: –169.87; – 317.15; – 418.4; – 674.46 кДж/моль; P_{O_2} – парциальное давление кислорода в газовой смеси, находящейся в равновесии с водной фазой; $[C_1]$ – концентрация образующихся в результате окисления серосодержащих ионов; n , n_1 , n_2 – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнениях окисления ионов серы.

Разность первых двух членов уравнения (6.47) представляет собой стандартную энергию Гиббса окисления сульфида двухвалентного металла в водной среде с получением соответствующего гидроксида.

Для случая окисления в водных растворах сульфидов трехвалентных металлов изменение свободной энергии Гиббса по [30] имеет вид

$$\Delta G = 4.184(\Delta G^\circ - 1.36 \lg \text{Pr}_{\text{MeS}} / \text{Pr}_{\text{Me}(\text{OH})_2} - 1.36 \lg \text{P}_{\text{O}_2}^n + 1.36 n_1 \lg [C_1] - 1.36 n_2 \lg p\text{H}), \quad (6.48)$$

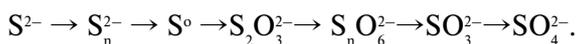
Таблица 6.1. Изменение свободных энергий Гиббса и стандартные электродные потенциалы образования сульфидов, арсенидов и арсенопирита [31–33]

Сульфиды, арсениды, арсенопириты	$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	$\Delta G_{обр}^0,$ кДж/моль	$\Delta H_{обр}^0,$ кДж/моль	E^0, B
Au ₂ S	413		47.5		-0.786
AgS			-40.69		-0.329; -0.67
Ag ₂ S	1098	>623*	-40.83	-32.8	-0.625
Al ₂ S ₃	1373		-492.5	-508.9	-1.426; -1.550
As ₂ S ₂	583	996	-158.0	-159.0	-0.609 (- 0.850)
CdS	1748	1655**	-153.16	-156.9	-1.386
CoS(α)	1468				-0.93
CuS		>723	-53.2	-53.1	-0.851; -0.58
Cu ₂ S	1402		-87.6	-79.5	-1.029; -0.95
FeAs	1303		-28.0	-17.6	-0.721
FeAs ₂			-52.3	-43.5	-0.700
Fe ₃ As	1192		-20.9	-4.6	-0.665
FeAsS			-108.78	100.5	-0.920
FeS/Fe, 2e	1463		-100.78	-100.41	-1.093
FeS ₂	1973	970 (1атм)	-151.82	-163.18	-0.990
Fe ₇ S ₈ /FeS, 2e					-0.66
GaS	1388			-196.3	
Ga ₂ S ₃	1393			-452; -510.9	-1.42
HgS	1373 (120атм)		-46.4		-0.816; -0.70
InS	953		-132	-122.8	-1.259
In ₂ S ₃	1363		-412.6	-351.8	-1.288
IrS ₂			-133.49	-144.77	-0.983
Ir ₂ S ₃			-208.4 (- 223.6)	-244.3	-0.935
MnS	1883		-218.4	-214	-1.707
NiS	1093				-1.07
OsS ₂			-131.9	-144.3	-1.192
PbS	1387 (1554)		-98.8	100.4	-1.087; -0.98
PbS	>900		-67		-0.922
PbS ₂	>900		-86.61		-0.805
PtS/Pt, 2e	1243		-76.1	-83.09	-0.970; -0.93
PtS ₂	>285		-102.56	-111.71	-0.774
RuS ₂	1273*		-209.2	-225.94	-1.134
Rh ₂ S ₃			-206	-242.67	-0.962
Sb ₂ S ₃	833	1433	-156.1	-157.7	-0.714
SnS/Sn, 2e	1154	1549	-108.2	-110.2	-1.041
SnS ₂		>793*	-179.6	-168	-1.041
Ti ₂ S					-1.04
ZnS	2048		-201.3	-205.4	-1.618; -1.44

*) – разложение; **) – возгонка

где $\Delta G^\circ = b + \Delta G_{\text{Me}^{3+}}^\circ - \Delta G_{\text{Me}^{2+}}^\circ$ – разность энергий Гиббса образования ионов соответствующих металлов; обозначения n , n_1 , n_2 и $[C_i]$ те же, что и в уравнении (6.47).

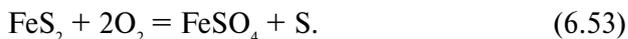
Из уравнений (6.43) – (6.46) следует, что окисление сульфидов протекает через стадию образования элементарной серы. Причем, если конечным продуктом окисления сульфидной серы является элементарная сера, то такая реакция не зависит от рН раствора. Степень окисления сульфидной серы зависит от стехиометрического соотношения сульфидной серы и кислорода. Поэтому последовательность реакций такова:



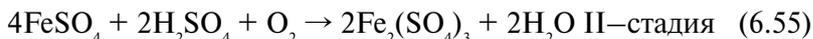
Отсюда следует, что поскольку скорость взаимодействия сульфидов с кислородом в водных средах пропорциональна парциальному давлению кислорода в степени, равной стехиометрическому коэффициенту перед кислородом в реакциях (6.43)–(6.46), вероятная скорость окисления сульфидов должна возрастать в сторону образования в качестве конечного продукта сульфатов. Поэтому вероятность окисления сульфидов возрастает при повышении заряда ионов серы конечного продукта реакции окисления. Однако следует отметить, что окисление металлов сульфидов по реакциям (6.43)–(6.46) с образованием гидроксидов может протекать лишь при низких температурах и их реализация в промышленных масштабах затруднительна из-за сложности фильтрационного разделения жидких и твердых фаз. Арсенопирит при более высоких (80–118 °С) и высоких температурах (> 120 °С) окисляется кислородом с образованием растворимых в воде метамышьяковистой кислоты и сульфата железа(II), по реакциям:



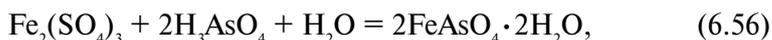
При температурах 80–118 °С в воде пирит окисляется кислородом с образованием элементарной серы и сульфата железа]



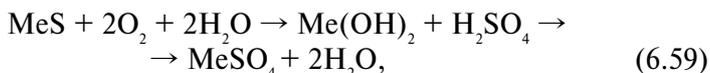
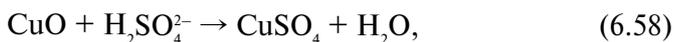
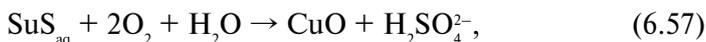
При высоких температурах (>120 °С) пирит окисляется кислородом стадийно до сульфата железа(II) и серной кислоты на 1-й стадии и до сульфата железа(III) на второй стадии



В итоге происходит подкисление продуктивных растворов. Поэтому в водной среде с pH = 0.5–1.0 и в кислых растворах сульфидная сера окисляется кислородом до сульфат-иона. Образующийся по реакции (6.55) сульфат железа (III) взаимодействует с мышьяковой кислотой с образованием скородита



Сульфиды меди, цинка, свинца и других металлов окисляются кислородом в воде при 100°С в две стадии до сульфатов по уравнениям:



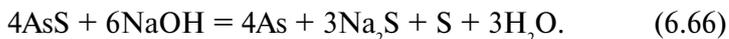
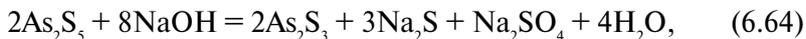
где Me = Zn, Fe, Pb, Ni, Co и др.

Окисление халькозина Cu_2S в кислых растворах также протекает стадийно [35]

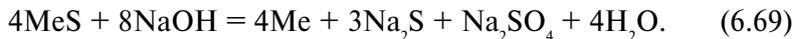
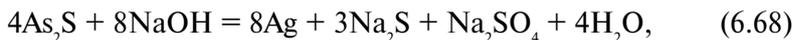
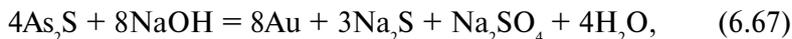


с лимитирующей второй стадией (уравнение (6.61)). Окисление сфалерита ZnS, CdS, PbS, MnS и др. катализируют ионы меди, понижая давление и температуру проведения реакций.

Для вскрытия золота сульфидных и арсенопиритных концентратов успешно можно использовать выщелачивание в растворах различного состава. В щелочных растворах окисление PbS, ZnS и выщелачивание мышьяка из сульфидов мышьяка (III, V) и арсенопирита протекает по уравнениям



Сульфиды золота(I) и серебра(I) в щелочных водных растворах при повышенных температурах окисляются до элементарных металлов в соответствии с уравнениями

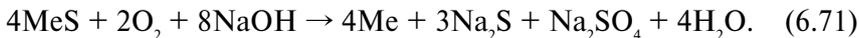


Сульфид меди(II) взаимодействует со щелочными растворами в соответствии с уравнением



Сульфиды золота, серебра и арсениды окисляются кислородом в автоклавах в водных средах в зависимости от избытка кис-

лорода до соответствующего конечного продукта окисления сульфида, приведенного в рассмотренном выше ряду, и свободных металлов (Me = Au и Ag) в соответствии с уравнением:

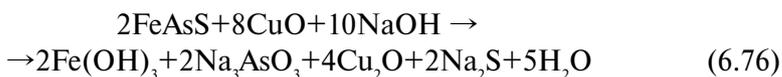
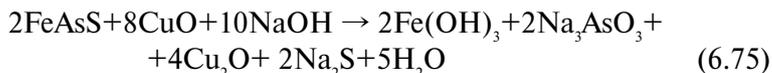
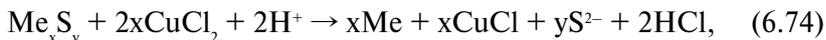
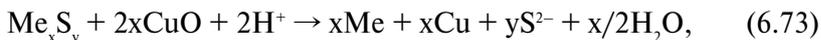


При определенных условиях, например, при окислении золотосодержащих штейнов возможно протекание реакций



которые приводят к образованию металла Дорре ($\text{Au}_n \text{Pb}_m$).

При действии других окислителей при автоклавном выщелачивании, например, CuO, CuCl₂, уравнения для сульфидов благородных металлов и арсенопирита можно представить в виде



Из данных уравнений (6.47) и (6.48) следует, что значения ΔG реакций окисления сульфидов тем отрицательнее, чем больше отношение произведений растворимости исходных сульфидов и получаемых гидроксидов $\text{Pr}_{\text{MeS}}/\text{Pr}_{\text{Me}(\text{OH})_2}$ и $\text{Pr}_{\text{MeSx}}/\text{Pr}_{\text{Me}(\text{OH})_3}$. В работе [36] проанализированы произведения растворимости гидроксидов 35 металлов различной валентности. Показано, что произведение растворимости гидроксидов металлов зависит от pH растворов, изменения свободной энергии Гиббса, гидратации ионов Me^{n+} ΔG_2° (кДж/моль) и описывается уравнением

$$\lg \text{Pr} = (10.0 \pm 0.5) - 0.0095\Delta G_2^\circ \quad (6.77)$$

Установлено, что чем больше гидроксид-ионов входит в состав гидроксо соединений, тем меньшее значение имеет его Pr и, следовательно, растворимость осаждаемого гидроксида будет ниже. Растворимость гидроксида в воде может быть рассчитана по известному уравнению

$$S = \text{Pr}/(\text{OH}^-)^n \{1 + \sum \beta_i [\text{OH}^-]^i\}, \quad (6.78)$$

где n – заряд акваиона металла $[\text{Me}^{n+}]$; β_i – константа образования i – того гидроксокомплекса; \sum – имеет значения от $i = 1$ до $i = N$, т.е. координационному числу.

Исследования показали, что для гидроксидов металлов характерно прохождение зависимости $\text{Pr} - \text{pH}$ через минимум. При минимальной растворимости S_{\min} металл находится в водном растворе в основном в виде нейтрального гидроксокомплекса $\text{Me}(\text{OH})_n$ (92–100 %). На долю частиц $[\text{Me}(\text{OH})_{n+1}]^-$, $[\text{Me}(\text{OH})_{n-1}]^+$, $[\text{Me}(\text{OH})_{n+2}]^{2-}$, $[\text{Me}(\text{OH})_{n-2}]^{2+}$ при оптимальном значении pH приходится 4–5 %. Сдвиг равновесия образования отрицательно или положительно заряженных гидроксокомплексов зависит от химических свойств катионов металлов.

Особенно показательны в этом плане реакции гидролиза гидроксида золота(III)



$\lg P_i$, которых соответственно равны -17.3 ± 0.2 и -30.65 ± 0.1 . Минимальная растворимость нейтрального гидроксокомплекса равна растворимости гидроксида S_o [37]:

$$S_{\min} = S_o = [\text{Me}(\text{OH})_n] = \beta_n [\text{Me}^{n+}] [\text{OH}^-]^n = \text{Pr} \beta_n \quad (6.81)$$

где β_n – концентрационная константа образования нейтральных гидроксокомплексов. Нами установлено, что значения про-

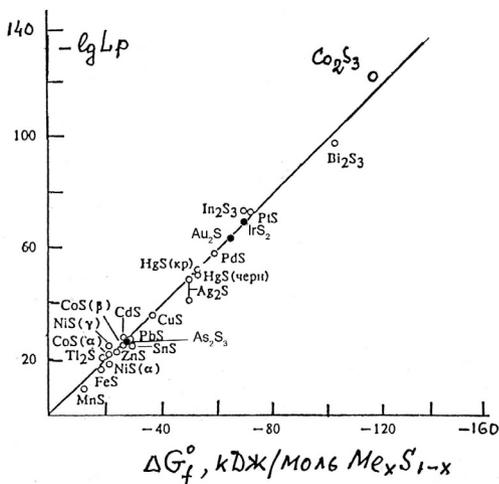


Рис. 6.13. Зависимость произведения растворимости сульфидов от свободной энергии Гиббса $\Delta G_{f(298)MeX, ag}^0$ (кДж. моль⁻¹).

изведения растворимости сульфидов также зависят от ΔG_f° и ΔH_f° : более отрицательным значениям этих функций отвечают меньшие значения Пр.

На рис. 6.13 приведены зависимости величины Пр сульфидов от свободной энергии Гиббса их образования. Изменение энергии Гиббса при образовании сульфидов, селенидов, теллуридов, арсенидов из соответствующих ионов в водном растворе $\Delta G_{f(298)MeX, ag}^\circ$ как показано в работе [20, 38], связано с произведением растворимости Пр соотношением

$$\Delta G_{f(298)MeX, ag}^\circ = 2.303 RT \lg 1/\text{Пр} \quad (6.82)$$

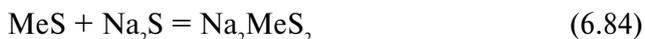
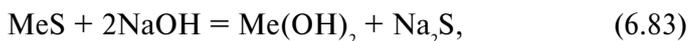
В табл. 6.2 приведены значения произведений растворимости некоторых благородных и цветных металлов. Сульфиды мышьяка, палладия, висмута, индия, платины и других имеют малые значения произведения растворимости: $\text{Пр}_{\text{As}_2\text{S}_3} = 4 \cdot 10^{-29}$; $\text{Пр}_{\text{As}_2\text{S}_5} = 5.3 \cdot 10^{-48}$ (наши данные), $\text{Пр}_{\text{PdS}} = 1.0 \cdot 10^{-60}$; $\text{Пр}_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = 1.0 \cdot 10^{-97}$; $\text{Пр}_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 2.2 \cdot 10^{-90}$; $\text{Пр}_{\text{In}_2\text{S}_3} = 9.1 \cdot 10^{-84}$; $\text{Пр}_{\text{PtS}} = 8.0 \cdot 10^{-73}$, а сульфиды марганца, железа и таллия обладают наибольшими величинами Пр.

Таблица 6.2. Значения произведений растворимости сульфидов металлов в воде при 298 К

Сульфид	Пр	Сульфид	Пр
Au ₂ S	4.0 · 10 ⁻⁶⁹	In ₂ S ₃	9.1 · 10 ⁻⁸⁴
Ag ₂ S	2.0 · 10 ⁻⁵⁰	IrS ₂	1.0 · 10 ⁻⁷⁵
As ₂ S ₃	4.0 · 10 ⁻²⁹	MnS	2.5 · 10 ⁻¹⁵
As ₂ S ₅	5.3 · 10 ⁻⁴⁸	NiS(γ)	2.0 · 10 ⁻²⁸
Bi ₂ S ₃	1.0 · 10 ⁻⁹⁷	PbS	2.5 · 10 ⁻²⁷
Cu ₂ S	2.5 · 10 ⁻⁴⁸	PdS	1.2 · 10 ⁻⁶⁰
CuS	6.3 · 10 ⁻³⁶	PtS	8.0 · 10 ⁻⁷³
CoS(B)	2.0 · 10 ⁻²⁵	Sb ₂ S ₃	2.2 · 10 ⁻⁹⁰
CdS	1.6 · 10 ⁻²⁸	SnS	2.5 · 10 ⁻²⁷
FeS	5.0 · 10 ⁻¹⁸	Tl ₂ S	5.0 · 10 ⁻²¹
FeS ₂	6.3 · 10 ⁻³¹	ZnS(α)	1.6 · 10 ⁻²⁴
HgS	4.0 · 10 ⁻⁵³	ZnS(β)	2.5 · 10 ⁻²²

Произведение растворимости Au₂S равно 4.0 · 10⁻⁶⁹ [39], Ag₂S – 2.0 · 10⁻⁵⁰ [40] – 5.9 · 10⁻⁵² [41], а ZnS 2.5 · 10⁻²² [40] – 7.4 · 10⁻²⁷ [41]. Как видно из рис. 6.13, наблюдается достаточно четкая корреляция между изменением свободной энергии Гиббса $\Delta G_{f(298)MeX, ag}^{\circ}$ при образовании сульфидов и произведением растворимости Пр. Растворимость сульфидов в воде, зависит от pH раствора.

На рис. 6.14 показана зависимость растворимости сульфидов двухвалентных металлов от pH, построенная по данным [42]. Как видно, для сульфидов марганца, железа и олова наблюдается линейная зависимость lgS в интервале pH = 0–12. Для сульфидов кобальта, никеля, цинка, кадмия, свинца, меди наблюдается отклонение от линейности при pH = 7–8, что обусловлено протеканием обменных реакций и образованием растворимых тиосолей (см. ниже) по реакциям:



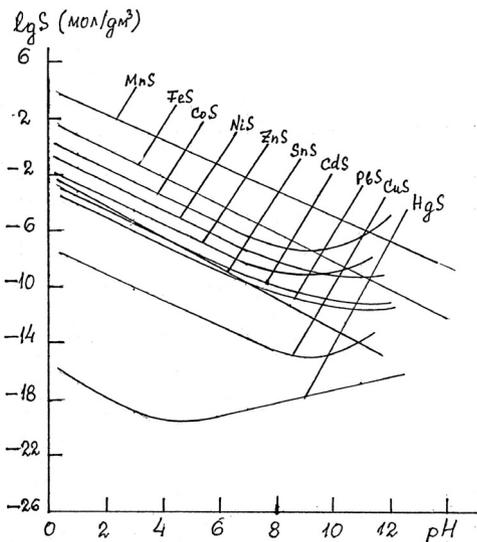


Рис. 6.14. Зависимость логарифма растворимости сульфидов металлов в воде от рН.



где Me – Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu.

Сульфиды металлов обладают определенной растворимостью в воде. Зависимость растворимости сульфидов ряда металлов в воде в интервале температур установлена в работе [43]. Учитывая гидролиз сульфидов в водных растворах, растворимость сульфидов серебра(I), ртути(II), меди(I) и меди(II), свинца(II) и цинка(II) изучали в растворах 0.1 моль/дм³ H₂S. Установлено, что растворимость сульфидов в воде зависит от рН и концентрации сероводорода (H₂S), а растворенные сульфиды металлов в водном растворе находятся в виде различных гидросульфидных комплексов, например, H₃AgS₂, H₄PbS₃, H₄ZnS₃ и др. [43, 44]. Полученные данные по растворимости вышеприведенных сульфидов в воде в области температур 298 – 673 К были использованы для расчета их произведений растворимости. На рис. 6.15 приведены данные Пр из работы [43] в координатах Пр – 1/T. Как видно, полученные зависимости Пр – 1/T линей-

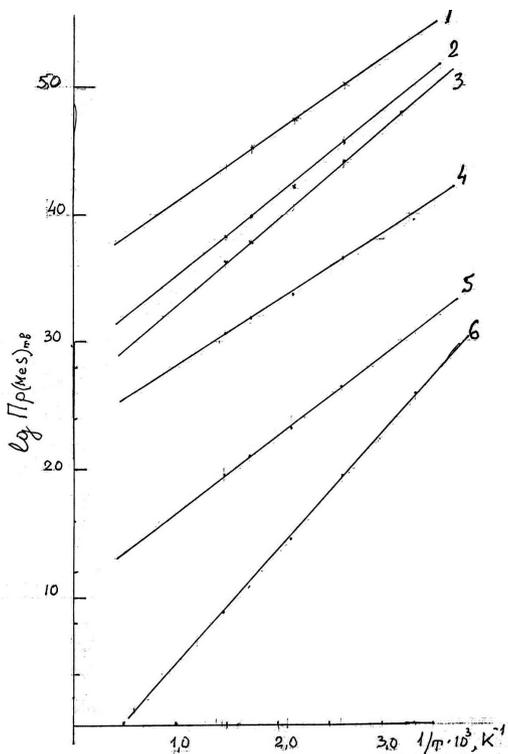


Рис. 6.15. Зависимость логарифмов произведений растворимости сульфидов металлов в воде от обратной температуры:
 1 – Ag_2S ; 2 – HgS ;
 3 – Cu_2S ; 4 – CuS ;
 5 – PbS ; 6 – ZnS .

ны во всей области изученных температур. Из приведенных на рис. 6.15 кривых видно, что наиболее растворим сульфид цинка, а наименее растворим сульфид серебра (I). Угловые коэффициенты кривых $\text{Pr} - 1/T$ зависят от природы металлов сульфидов, что обусловлено различающимися энтальпиями их образования (ΔH_f°).

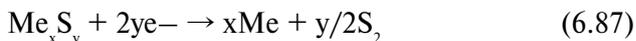
Реакции окисления и восстановления сульфидов благородных и цветных металлов в водных растворах протекают по электрохимическому механизму [34, 45]. В таблице 6.1 приведены значения стандартных электродных потенциалов сульфидов золота, серебра, платиноидов и цветных металлов, а также некоторых арсенидов. По данным [31–33] значения E^0 имеют отрицательные значения и изменяются в широких пределах: от

$E_{\text{AgS/Ag};\text{S}}^{\circ} = -0.329 \text{ В}$ до $E_{\text{MnS/Mn};\text{S}}^{\circ} = -1.707 \text{ В}$. Стандартный электродный потенциал полуреакции



также имеет отрицательное значение, равное $E_{\text{S}^{2-}/\text{S}}^{\circ} = -0.5752 \text{ В}$ (отн. н.в.э.) [31], -0.524 В [32] и -0.508 В [33]. На рис. 6.16 сопоставлены значения $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ сульфидов с величинами $E_{\text{MeS/Me};\text{S}}^{\circ}$ по [43–45], приведенными в таблице 6.1. Как видно, стандартные электродные потенциалы для изовалентных сульфидов укладываются на одну прямую (см. рис. 6.16), отсекающую на оси абсцисс отрезок, отвечающий стандартному электродному потенциалу реакции (6.86).

По [43] стандартные окислительно–восстановительные потенциалы реакций восстановления ионов металлов сульфида до элементного состояния



можно рассчитать по уравнению

$$E^{\circ} = -0.5752 + 0.0051820 \text{ В} \cdot \Delta G(\text{Me}_x\text{S}_y)_{\text{ТВ}} / Y, \quad (6.88)$$

где $\Delta G(\text{Me}_x\text{S}_y)_{\text{ТВ}}$ – изменение свободной энергии Гиббса при образовании сульфидов, величины которых приведены в табл. 6.1; V – имеет размерность $\cdot \text{кДж}^{-1} \cdot \text{моль}$.

Стандартный окислительно–восстановительный потенциал реакции восстановления сульфида металла до элементного состояния в кислой среде [44]



можно рассчитать по уравнению

$$E^{\circ} = 0.0051820 \text{ В} \cdot [y^{-1}, \Delta G(\text{Me}_x\text{S}_y)_{\text{ТВ}} - \Delta G^{\circ}(\text{H}_2\text{S})] \quad (6.90)$$

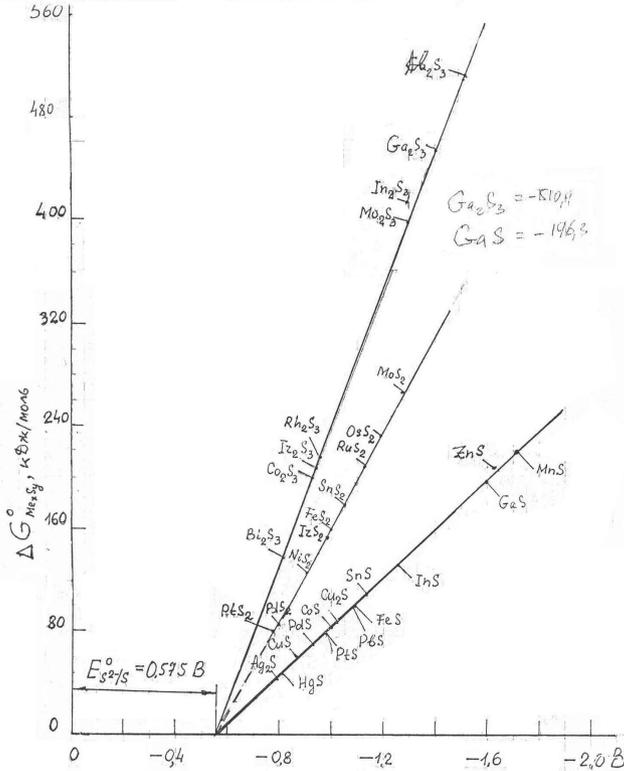


Рис. 6.16. Зависимость стандартных электродных потенциалов сульфидов от свободной энергии Гиббса их образования $\Delta G_{f(298)Me_xS_y}^0$, (кДж. моль⁻¹).

с использованием данных табл. 6.1 и величин $\Delta G^{of}(H_2S)_{aq} = -27.87$ кДж/моль или $\Delta G^{of}(H_2S)_{газ} = -33.56$ кДж/моль.

В качестве окислителя при вскрытии в автоклавах арсенопиритных и сульфидных руд, как видно из уравнений (6.43 и 6.46), можно использовать, и как будет показано ниже, используют, кислород. Потенциал кислородного электрода при окислении воды



рассчитывается по уравнению

$$E = E^\circ - 0.591 \text{ рН} + (0.059/4)\lg p_{\text{O}_2}, \quad (6.92)$$

где E° – стандартный кислородный потенциал, равный 1.228 В при p_{O_2} – парциальном давлении кислорода 1.0 атм и температуре 298 К.

Потенциал кислородного электрода зависит от рН и в интервале рН = 0÷14 при стандартных условиях (298К, p_{O_2} = 1.0 атм) изменяется от 1.228 до 0.401 В. Если использовать в качестве окислителя воздух, то парциальное давление кислорода будет равно 0.2 атм и потенциал кислородного электрода будет отвечать выражению

$$E = E^\circ - 0.591 \text{ рН} + 0.0147 \lg [0.2] = 1.220 \text{ В}. \quad (6.93)$$

При повышении температуры до 398 и 498 К потенциалы кислородного электрода при рН = 11 и парциальном давлении кислорода, равном 0.2 атм., будут соответственно равны 0.7618 и 0.6669 В.

Реальные $E_{\text{фи}}$ и стандартные электродные потенциалы E_i° связаны со свободной энергией Гиббса и условной концентрационной (формальной) K_ϕ и термодинамической (идеальной) K_a константами равновесия окислительно–восстановительных реакций с потенциалами E_1° , E_2° и E_1 , E_2 уравнениями:

$$E_i = E_i^\circ + 2.303 \text{ RT}/nF \lg a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}, \quad (6.94)$$

$$E_i = E_{\text{фи}} + 2.303 \text{ RT}/nF \lg a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}, \quad (6.95)$$

$$\Delta G^\circ = -2.303 \text{ RT} \lg K_a = -nF(E_2^\circ - E_1^\circ), \quad (6.96)$$

$$\lg K_a = nF/2.303 \text{ RT} (E_2^\circ - E_1^\circ), \quad (6.97)$$

$$\lg K_\phi = nF/2.303 \text{ RT} (E_2 - E_1), \quad (6.98)$$

где E_i° и $E_{\text{фи}}$ – стандартные и реальные электродные потенциалы в растворе заданного состава соответственно.

Как видно из уравнений (6.97) и (6.98) величина констант равновесия (K_a , K_Φ) зависит от разности потенциалов $\Delta E^\circ = ((E_2^\circ - E_1^\circ)$ или $\Delta E_{\Phi_i} = E_2 - E_1$).

Максимальная разность электродных потенциалов сульфида марганца (E_1°) – и кислорода (E_2°) составляет $\Delta E^\circ = 2.734$ В при 473 К, а минимальна для сульфида серебра (I) $\Delta E_1^\circ = 0.996$ В. Следовательно, максимальное изменение свободной энергии Гиббса при окислении сульфида марганца (II) кислородом равна $\Delta G_{\text{мин}}^\circ = -527.71$ кДж, а минимальное $\Delta G_{\text{мин}}^\circ = -192.24$ кДж при окислении сульфида серебра (I). Константа равновесия для первого случая (MnS) будет равна $K_{a \text{ макс}} = 1.86 \cdot 10^{58}$, а для второго случая (Ag_2S) $K_{a \text{ мин}} = 1.69 \cdot 10^{21}$, что свидетельствует о вероятности протекания окислительно–восстановительных реакций в системе $[\text{Me}_n\text{S}_n]^{z-}/\text{O}_2$ для всех сульфидов, приведенных в таблице 6.1.

Автоклавное окисление арсенопирита в водных растворах при высоких температурах и давлениях в герметичных аппаратах является новым прогрессивным технологическим процессом. Этапы развития автоклавной металлургии цветных и редких металлов, золота, серебра и платиноидов рассмотрены в работе [46]. Автоклавное окисление арсенопиритов и сульфидов проводят при 200 °С и давлении 2000 кПа (20.4 атм.). Принципиальная технологическая схема установки автоклавного выщелачивания арсенопиритного концентрата производительностью 100000 т концентрата в год приведена на рис. 6.17 [24–27].

В производственном цикле установки используются следующие технологические процессы:

- подготовка исходного сырья и окисление его под давлением;
- трехстадийная промывка твердой фазы;
- нейтрализация;
- цианирование;
- восстановление ионов золота;
- размещение остатков в шламохранилище.

Концентрат измельчается до 40 мкм и подвергается двухстадийному окислению: предварительной обработке чистым кис-

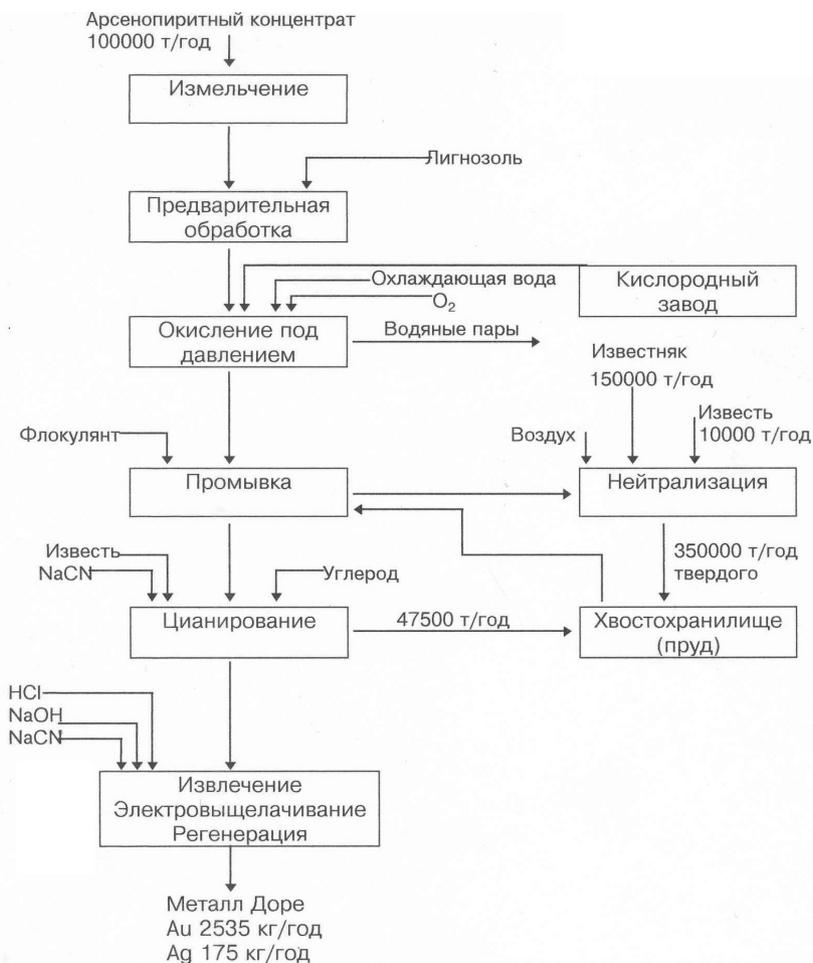


Рис. 6.17. Принципиальная технологическая схема автоклавного выщелачивания арсенопиритного концентрата (производительность установки 100 тыс. т концентрата в год) [27].

лородом O_2 и кислым раствором при высокой температуре 170–190 °С и давлении 2200 кПа (22.43 атм.), а на второй стадии обработке при низкой температуре 100 °С и давлении 700 кПа (7.13 атм) На первой стадии окисление сульфидов заканчивает-

ся в течение 2–3 часов. На второй стадии предварительно обработанные мышьяк–сульфидные минералы доокисляются кислородом с помощью рециркуляции реагентов в автоклавах или трубчатых реакторах. Окончательное превращение многих компонентов упорных руд в растворимые сульфаты происходит в них. При высоком давлении и температуре арсенопирит и пирит окисляются кислородом с образованием на первой стадии промежуточных продуктов – сульфата железа(II) и метамышьяковистой кислоты по уравнениям (6.49) и (6.54). Промежуточные продукты – двухвалентное железо и трехвалентный мышьяк окисляются на второй стадии соответственно до трехвалентного и пятивалентного состояний по уравнениям (6.50) и (6.55). В результате протекания реакций гидролиза и твердофазного взаимодействия они переходят в нерастворимые соединения – арсенаты трехвалентного железа (FeAsO_4), скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (по уравнению (6.56)), гематит (Fe_2O_3), гетит (FeOOH), ярозит ($(\text{Mn}_{0,2}\text{Ag})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), основные сульфаты. Окисление сульфидов в автоклаве происходит на 99 %. Осаждение мышьяка в виде нерастворимых соединений происходит на 90 %.

Остающиеся в растворе 10 % соединений пятивалентного мышьяка удаляются при обработке известковым молоком (известью). Продолжительность второй стадии окисления также составляет несколько часов. Исследования показали, что при автоклавном выщелачивании золото «раскрывается» для реакций цианирования, обработки тиомочевинной, тиосульфатом и другими. При этом золото переходит в раствор в виде комплексных ионов (см. гл. 3). В случае золотосодержащих руд на основе пирита и арсенопирита, сопутствующие сульфиды других металлов наряду с соединениями железа также ингибируют извлечение золота и серебра.

Достигнуты высокие степени извлечения золота из упорных сульфидных золотоносных железных руд при окислении руды кислородом воздуха под давлением при температуре между 453 К (180 °С) и 498 К (225 °С) в автоклавах в присутствии серной кислоты [47]. Время выщелачивания 60 мин. Схема аппаратного оформления процесса автоклавного выщелачивания

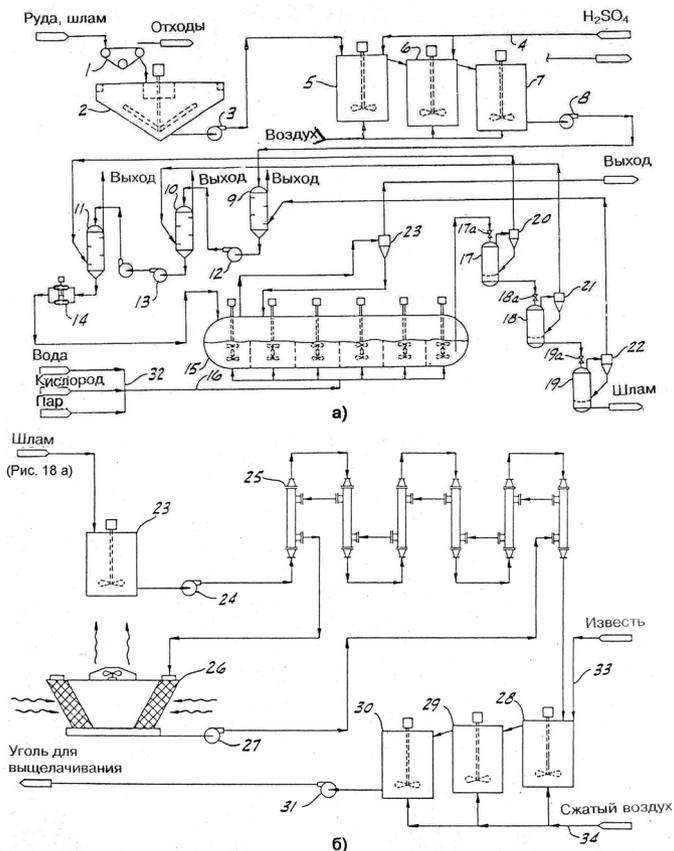


Рис. 6.18. Аппаратурное оформление технологического процесса переработки упорных сульфидных руд по [47]

- а) 1 – классификатор–грохот; 2 сгуститель с механическим перемешиванием; 3 насос подачи пульпы; 4 линия подачи H_2SO_4 ; 5, 6, 7 – резервуары с перемешиванием для обработки руды кислотами; 8, 12, 13 – насосы; 9, 10, 11 – конденсаторы; 14 – диафрагменный насос; 15 – автоклав; 16 – линия подачи воды, кислорода и пара; 17, 18, 19 – резервуары довыщелачивания; 17а, 18а, 19а – предохранительные клапаны; 20, 21, 22 – циклоны;
- б) 23 – промежуточный резервуар с перемешиванием; 24 – насос; 25 – трубчатые холодильники; 26 – градириня; 27 – насос; 28, 29, 30 – резервуары для нейтрализации шлама; 31 – насос; 32 – система распределения воды, кислорода, пара; 33 – система подачи извести; 34 – сжатый воздух.

золота из упорных сульфидных руд серной кислотой показана на рис. 6.18 [47]. Как видно, измельченная руда с помощью классификатора—грохота 1 подается в сгуститель с механическим перемешиванием 2, в котором готовится пульпа.

Пульпа с помощью насоса 3 подается в резервуары с перемешиванием 5, 6, 7 для обработки серной кислотой, подаваемой с помощью трубопровода 4. Серная кислота растворяет карбонаты, нейтрализует оксиды шлама, предотвращает гидролиз солей. В процессе окисления руды серная кислота добавляется в количестве, достаточном для обеспечения окисления той порции сульфидной серы в руде, которая позволит извлечь при цианидном выщелачивании по крайней мере 80 %, а преимущественно 90–95 % золота из руды. Предпочтительно количество серной кислоты, добавляемой после начала реакции окисления руды < 50 % от стехиометрического эквивалента естественного карбоната в руде. После завершения окисления золотосодержащий шлам охлаждают в сосудах 9, 10, 11 до температуры 448–453 К (175–180 °С), подают с помощью диафрагменного насоса 14 в автоклав 15, где проводят доокисление сульфидной серы в шламе с контролем подачи воды, кислорода и пара с помощью системы 32, далее шлам проходит через сосуды 17, 18, 19 с циклонами 20, 21, 22. Далее горячий шлам из сосуда 19 (содержание твердого 30 %, а предпочтительно 35 %) поступает в промежуточный сосуд 23, с помощью насоса 24 подается в водоохлаждаемые кессонированные колонны 25, нагретая вода из которых для охлаждения поступает в градирню 26. С помощью насоса 27 вода в охлаждающей системе циркулирует в замкнутом цикле. Охлажденный шлам из колонн 25 подается в резервуары 28, 29, 30, (снабженные мешалками), для нейтрализации известью, подаваемой по трубопроводу 33, в условиях барботирования сжатого воздуха 34 б и затем подается для цианирования и извлечения золота с помощью СІР или СІІ процессов. Автоклавной переработке подвергали золотосодержащую арсеникопиритную руду, содержащую следующие компоненты (%): Си 0.007, Рь 0.009, Zn 0.035, Fe 2.93, S_{общ.} = 2.75, С_{сульфидн.} = 2.40, С_{общ.} = 1.36, С_{карбонатн.} = 3.06, С_{орган.} = 0.75, Hg $2.61 \cdot 10^{-3}$, As 0.1465,

золото 6.407 г/т, серебро 0.933 г/т. Окисление проводили при Ж : Т = 2.5 : 1 и скорости перемешивания 500 об/мин. Время выдержки руды в автоклаве при окислении 75 мин. При этих условиях остаточное содержание золота в шламе после выщелачивания СІЛ– процессом составляло в среднем 0.5 г/т и, следовательно, извлечение золота из руды составило 91.8 %. Зависимость содержания золота в шламе (q_{Au}) от содержания остаточной сульфидной серы ($\eta_{S^{2-}}$ – неокисленных сульфидов) при выщелачивании СІЛ– процессом показана на рис. 6.19. На кривой $\eta_{S^{2-}} - q_{Au}$ можно выделить 2 прямолинейных участка – АВ и ВС. На участке АВ между пределами 0 и 1.4 % S^{2-} зависимости – q_{Au} наблюдается крутой ход прямой зависимости остаточного золота в шламе от содержания неокисленной сульфидной серы в концентрате.

Для получения приемлемого содержания золота в отработанном шламе, равном 0.02 унции Au/т (0.6 г Au/т) или меньше, необходимо, чтобы неокисленной сульфидной серы в шламе было меньше 0.1 %. В шламах с остаточным содержанием S^{2-} , равным 1.4–2.0, золота в шламе остается примерно на уровне 0.08–0.16 унции Au/т (2.5–5.3 г Au/т).

Влияние на растворение золота из руды (η_{Au}) остаточной неокисленной сульфидной серы ($\eta_{S^{2-}}$) при окислении ее в заводском автоклаве (кривые 1, 2) и лабораторном (кривые 3, 4) в среде серной кислоты и без серной кислоты показано на рис. 6.20. Видно, что без окисления сульфидной серы в автоклаве из золотоносной арсенопиритной руды СІР– процессом извлекается – 25 % золота, при 60 %–ном окислении – 76–78 %, при 95 %–ном – 92–95 % золота. Серная кислота, которую вводили в количестве 45,3, 22.65 и 0 кг/т, оказывала хотя и небольшое влияние, как на окисление сульфидной серы, так и на извлечение золота. Так, в автоклаве при $[H_2SO_4] = 45.3$ кг/т и времени окисления $\tau = 75$ мин окисление S^{2-} составило $\eta_{S^{2-}} = 97.6$ %, а растворения золота $\eta_{Au} = 94.7$ %. Если же в автоклав серную кислоту не вводили ($[H_2SO_4]_{доб} = 0$ кг/т), то окисление S^{2-} составило $\eta_{S^{2-}} = 95.7$ %, а растворения золота $\eta_{Au} = 90.5$ %, т.е. ниже по сравнению с первым случаем (при $[H_2SO_4] = 45.3$ кг/т). В целом, при окислении арсенопиритной руды в автоклавах, независимо

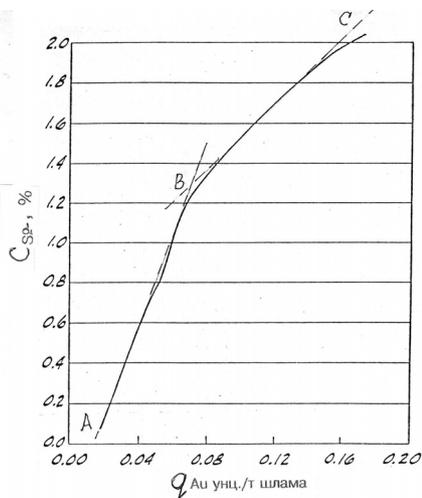


Рис. 6.19. Зависимость содержания золота в шламе от остаточной сульфидной серы в руде после выщелачивания CIL–процессом [47].

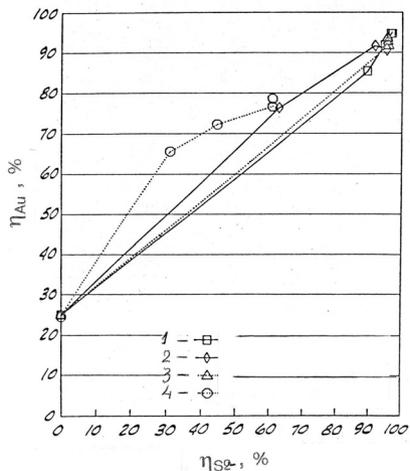


Рис. 6.20. Зависимость растворимости золота из руды (%) от окисления сульфидной серы (%) при окислении в заводском (1, 2) и лабораторном автоклаве [47] 1, 3 – 45.3 кг H_2SO_4 /т; 2, 4 – без добавки H_2SO_4 .

от количества добавляемой кислоты, были получены отличные результаты. Во всех случаях окисление сульфидной серы превышало 95 %. Последнее обусловлено тем, что при окислении сульфидной серы пирротина и арсенопирита образуются соответственно серная и мышьяковая кислоты (см. уравнения (6.49), (6.50), (6.59)). Объем вводимой серной кислоты в автоклавы сказывался на количестве оксида кальция, расходуемого для нейтрализации шлама перед выщелачиванием золота с помощью CIL–процесса. Для первого случая (45.3 кг H_2SO_4 /т) требовалось для нейтрализации 32.25 кг CaO /т, а во втором (0.0 кг H_2SO_4 /т) – 5.16 кг CaO /т шлама. Однако характер протекания цианидного выщелачивания по CIL– или CIP–процессу не отличался от общепринятого.

Определенное влияние оказывает концентрация серной кислоты и на продолжительность окисления арсенопиритной руды в автоклаве (рис. 6.21). Как видно, при введении серной кисло-

ты на начальном этапе окисления сульфидной серы при одном и том же времени пребывания руды в автоклаве ($\tau \leq 20$ мин) в более кислом растворе степень окисления сульфидной серы возрастает.

Двухстадийное автоклавное выщелачивание серной кислотой используется при переработке пиритных огарков [48]. Отношение твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:2, а количество расходуемой кислоты составляет 75–150 кг/т. Раствор отделяют от огарка, выделяют из него цветные металлы, а остаток от выщелачивания обрабатывают солянокислыми растворами тиокарбамида и извлекают благородные металлы (Au, Ag и др.).

Особенностью рассмотренного автоклавного процесса выщелачивания арсенопиритных руд являются высокие скорости окисления сульфидной серы и высокое извлечение золота (рис. 6.21).

Автоклавное выщелачивание золотосодержащих упорных руд, запасы которых оцениваются в 152,4 т золота, используется предприятиями Santa Fe Pacific Gold. Производительность двух автоклавов обогатительной фабрики составляет 4 тыс. т/сут.

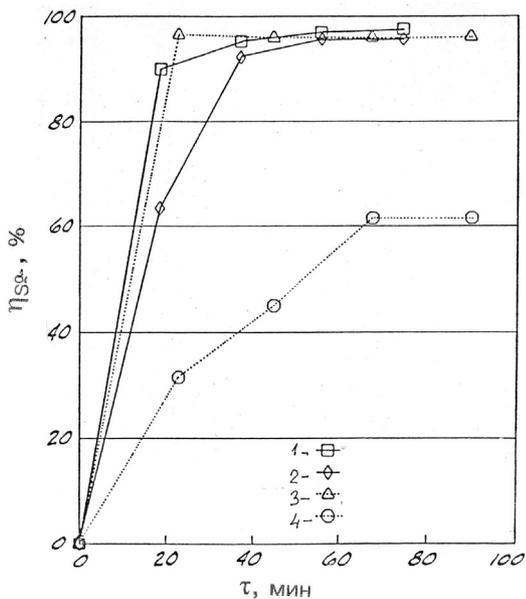
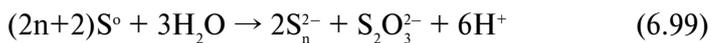


Рис. 6.21.
Зависимость степени окисления сульфидной серы (%) от времени пребывания в заводском (1, 2) и лабораторном (3, 4) автоклавах [47]:
1, 3 – 45,3 кг H_2SO_4 /т; 2, 4 – без добавки H_2SO_4

В работе [49] исследованы закономерности автоклавного выщелачивания золота из упорных руд бромом. Руду предварительно окисляли в автоклавах при различных температурах, давлениях кислорода, времени, плотности пульпы. После фильтрации шлам подвергали выщелачиванию бромом. Было исследовано три типа руды: Au – руды, Au–Ag и Au–Ag–Te руды. Основным сульфидным минералом руды являлся FeS₂. Выщелачивание осадка изучали как функцию температуры, концентрации брома (Br₂), бромида натрия и времени. При окислении руд в автоклавах были получены высокие результаты по извлечению золота при температуре 473 К, времени (τ) 1 час, плотности (d) пульпы 100 г/л, концентрации H₂SO₄ – 10 мл/л. При выщелачивании при концентрации Br₂ – 0.5 мл/л, NaBr – 1 г/л, T=313 К, τ = 3 ч, d = 100 г/л, извлечение золота из серебро–содержащих руд было более низким (87–91 %), чем извлечение золота из руд, не содержащих серебро (97 %). Введение активированного угля в пульпу для каждого из 3–х видов руд повышало извлечение золота на 2–3 %. Установлено, что расход активированного угля для сорбции золота при выщелачивании бромом значительно ниже (1 г/л), чем при цианировании (10–20 г/л). Скорость сорбции золота при бромном выщелачивании значительно более высокая, чем при цианировании.

Большие перспективы открываются при обработке в автоклавах золотосодержащих арсенопиритных и упорных сульфидных руд и концентратов в щелочных и сульфидно–щелочных растворах. В щелочных растворах элементная сера взаимодействует с водой и гидроксидами, в соответствии с уравнениями

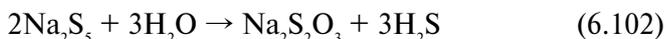


с образованием больших концентраций полисульфидов с n = 1 ч 5(6) и тиосульфатов [50]. В полисульфидах условно выделяют «моносульфидную» серу с валентностью (2–) и «полисульфид-

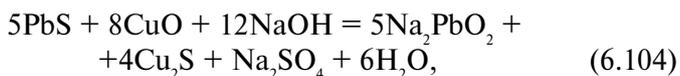
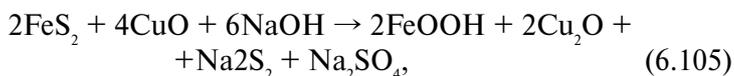
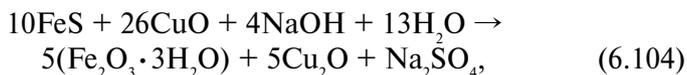
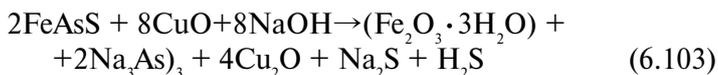
ную» серу в формальном валентном состоянии (0). Щелочные растворы обладают большей реакционной способностью к сульфидам, селенидам и теллуридам по сравнению с кислыми растворами, в которых халькогениды в отсутствие окислителей практически не взаимодействуют [34, 51, 52]. При взаимодействии сульфида натрия с элементарной серой образуются полисульфиды

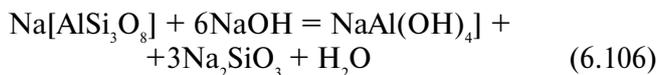
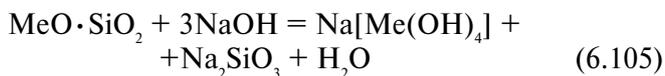


гидролиз которых приводит к образованию тиосульфатной серы и сероводорода



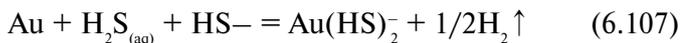
При автоклавном выщелачивании гидроксиды щелочных металлов взаимодействуют с мышьяком арсенопирита (уравнения (6.75), (6.76)), с пиритом, пирротином, с сульфидами по уравнениям (6.62), (6.63), (6.70), и с другими соединениями – оксидами, кварцем с образованием тиосолей (Me_jMeS_m), оксо-солей (Me_jMeO_m) и гидроксо-солей ($\text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]$, $\text{NaAl}(\text{OH})_4$), а при взаимодействии с пиритом конечными продуктами реакции являются весьма реакционноспособные сульфид (Na_2S) и дисульфид(2–) натрия (Na_2S_2):





Конечные продукты вышеприведенных реакций обладают определенной растворимостью или иной структурой продукта реакции и поэтому эффективно освобождают путь реагента к поверхности золота и других благородных металлов. В щелочных растворах растворимость сульфидов возрастает в ряду Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Bi, Hg, Au, Sb, As, Te, а в противоположном направлении растворимости сульфидов элементов в кислых растворах [52]. Эту антибатную зависимость растворимости сульфидов от концентрации водородных ионов можно эффективно использовать при разработке гидрометаллургических технологий разделения элементов.

Растворимость золота в водных сульфидных растворах при температурах 423–623 К и pH = 3–8 изучена в работе [53]. Окислительное состояние системы поддерживалось постоянным или за счет равновесий в системе MeSO_4/MeS , или за счет присутствия газообразного водорода. Установлено, что максимальная растворимость золота при pH, близком к 7, составляет 0.036 ммоль (7224 мг/кг) при 623 К в растворе, содержащем 0.66 ммоль H_2S и 0.28 ммоль NaHS . Авторы полагают, что в исследуемых растворах образуются комплексные ионы $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ по окислительно–восстановительной реакции

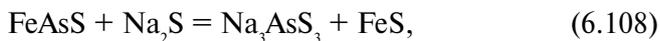


Константы равновесия реакции (6.107) при 423, 473, 523, 573 и 623 К соответственно равны $4.1 \cdot 10^{-3}$, $1.3 \cdot 10^{-2}$, $2.8 \cdot 10^{-2}$, $4.5 \cdot 10^{-2}$ и $6.0 \cdot 10^{-2}$. Поэтому изменение температуры и активности сульфид–иона может вызвать как увеличение растворимости золота, так и ее понижение. В полисульфидных растворах и расплавах золото и серебро растворяются с образованием кластеров

$[\text{Au}_n\text{S}_m]^{z-}$, например $[\text{Au}_{12}\text{S}_8]^{4-}$, $[\text{Au}_2(\text{S}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Ag}_n\text{S}_m]^{z-}$ – типа $[\text{Ag}_2\text{S}_{20}]^{4-}$, $[\text{Ag}_2(\text{S}_6)_2]^{2-}$, в которых ионы золота и серебра имея валентность, равную единице, участвуют в образовании многоатомных серусодержащих циклов.

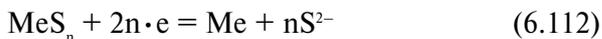
Авторы [54] использовали автоклавное выщелачивание арсенипиритных и пиритных руд в щелочном растворе. Исходный материал, содержащий 43–98 г Au/т, серебра 80 г/т, арсенипирита 3–10 %, пирита 18–32 %, измельчали, смшивали с раствором гидроксида калия и окисляли кислородом воздуха в автоклаве. После разделения жидкой и твердой фаз – кеков, кеки подвергали цианированию с высоким выходом, равным 96–98 %. Жидкую фазу выпаривали с получением сульфата калия, используемого в качестве калийного удобрения.

При взаимодействии сульфидов щелочных металлов с арсенипиритом, пиритом и пиротином, сульфидами As, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu и других металлов образуются тиосоли Na_2MeS_2 , Na_4MeS_3 , Me_xMeS_m по уравнениям (6.84), (6.85) и другим:



Эта отрасль знаний называется щелочной металлургией [55]. Физико–химические основы щелочной металлургии и химии тиосолей развиты в работах [56–59]. При выщелачивании натриевого расплава тиосолей в сульфидном кеке концентрируются цветные и благородные металлы, которые могут извлекаться стандартными методами [60].

Как было показано, значения стандартных потенциалов полуреакций (см. табл. 3.1 и табл.6.1)



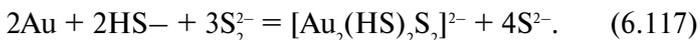
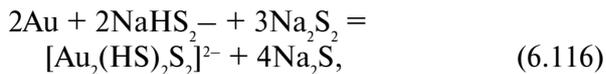
сульфидов платины, палладия, золота и серебра отрицательны относительно стандартного водородного электрода. Следовательно, эти металлы могут растворяться не только в воде, но и в щелочно–сульфидных электролитах. Кроме того, сульфид натрия при определенных условиях может подвергаться гидролизу с образованием гидросульфида натрия



В присутствии гидросульфида натрия золото способно окисляться кислородом воздуха по реакции



сопровождающейся изменением свободной энергии Гиббса, равной $\Delta G^\circ = -173.3$ кДж/моль и свидетельствующей о вероятности протекания этой реакции [61]. Если протекание реакций растворения золота в сульфидных растворах нежелательно, то для их предотвращения необходим избыток едкого натра в исследуемом растворе для подавления реакции гидролиза сульфида натрия. Как показали наши исследования, полисульфидные ионы способны растворять золото даже в отсутствие кислорода

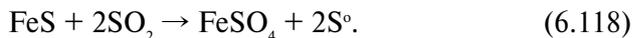


Причем, в этом случае изменение свободной энергии Гиббса реакции растворения золота мало и, например, ΔG° реакции (6.115) составляет только -11.4 кДж/моль, а константа равновесия $K_p = 10^{-2}$. В этом случае полнота протекания реакции зависит от разбавления раствора [61]. Высокое сродство проявляют серощелочные растворы и к серебру. Эти свойства сульфидных растворов необходимо учитывать при разработке технологиче-

ских процессов извлечения золота и серебра из различного сырья с использованием сульфидов.

Авторы [62, 63] исследовали технологическое применение серощелочных растворов для растворения золота и серебра из продуктов их содержащих. Установлено, что растворение элементной серы под действием гидроксильного нуклеофила протекает по анион–радикальному механизму с образованием относительно устойчивых анион–радикалов S_n^- , проявляющих окислительные свойства к золоту и другим благородным металлам, а находящиеся в растворе гидросульфиды выступают в роли лигандов. При этом образуется прочный анионный комплекс золота, который не разрушается при действии таких сильных восстановителей, как цинк и алюминий. Серусодержащими растворами можно селективно выщелачивать золото и серебро из продуктов различного состава, в том числе и из сульфидных и, очевидно, из арсенопиритных концентратов. При выщелачивании серебра из сульфидного концентрата (2.0 кг Ag/т) получено извлечение 99.5 % (содержание серебра в кеке 10 г/т). В работе [63] показано, что в сульфидно–щелочных сурьмяных растворах в присутствии кислорода золото растворяется с образованием комплексного соединения $Na_3[AuS_2]$. Разработана технология извлечения золота из промышленных сульфидно–щелочных сурьмяных растворов, содержащих 0.6–0.7 мг/дм³ методом предварительного электролиза с получением катодной сурьмы, обогащенной по золоту до 550–680 г/т. Обогащенная по золоту сурьма перерабатывается пирометаллургическим методом.

«Ангидридная» автоклавная технология выщелачивания пиротинов диоксидом серы предложена авторами [64]. В этом случае железо переходит в раствор в виде $FeSO_4$, а сера пирротина и части диоксида – в элементную форму. Процесс выщелачивания пирротина можно представить следующим уравнением



Особенностью реакции (6.118) является проявление окислительно–восстановительной двойственности атомов серы серно-

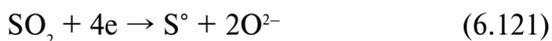
го ангидрида, находящихся в промежуточной степени окисления (S^{4+}). Установлено, что сульфидная сера пирротина окисляется до элементной согласно уравнению



серы же диоксида серы окисляется до сульфат– иона



а восстанавливается до элементной



Выщелачивание пирротинов проводят в автоклавах. Пульпу готовят при Т:Ж = 1:(4+5) при температуре 90–130 °С; P_{so_2} = 0.1–0.25 МПа в течение 2–х часов. Раствор сульфата железа отфильтровывают и направляют на гидротермальную кристаллизацию с получением товарного сульфата железа $FeSO_4$. Следовательно, заменив кислород диоксидом серы в процессе автоклавного выщелачивания, получаем элементную серу, представляющую интерес для многих отраслей промышленности и сельского хозяйства. Реагентным диоксидом «ангидридную» технологию можно обеспечить, наладив производство жидкого диоксида серы (т. пл. –75.5, т. кип. – 10.01 °С) из всех серусодержащих газов пирометаллургических производств, что значительно снизит загрязнение окружающей среды регионов, примыкающих к металлургическим заводам.

Следует отметить, что окисление сульфидов, селенидов и теллуридов, а также соответствующих халькогенидов и их растворение в кислотах и щелочах имеет электрохимическую природу. Вопросы теории и практики электровыщелачивания халькогенидов развиты авторами [45].

Рассмотренные вопросы поведения серы и сульфидов в щелочных средах и приведенные примеры показывают, что в

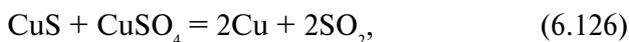
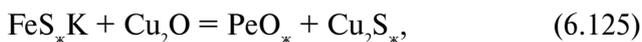
области щелочной металлургии золота имеются неограниченные перспективы.

Процессы автоклавного выщелачивания использованы авторами [65] при переработке золотомышьяксодержащих огарков состава, %: SiO_2 18; Fe_2O_3 47; FeO 5.3; медь 0.45; цинк 1.1; сера общая 2.3; сера сульфидная 0.85; мышьяк 2 кг/т; золото 2.6 г/т; серебро 42 г/т. Огарок имел среднюю крупность 60 % класса 0.074 мм. Пиритный огарок подвергали 3-х часовой кислотной обработке раствором серной кислоты ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 54 \text{ г/дм}^3$), содержащей 0.46 г/дм³ As, при соотношении Т : Ж = 1 : 0.8 и температуре 60–70 °С. После разделения фаз содержание (г/дм³) в растворе железа составило 16; меди 2.5; цинка 7.2; мышьяка 1.2; серной кислоты 12. Отмытый огарок известковали и измельчали до содержания класса 0.074 мм 95 %. Затем готовили пульпу при отношении огарка Т:Ж = 1:2 и аэрировали в автоклаве при повышенных температурах и давлении, вводили цианид и продолжали выщелачивание золота и серебра из вскрытого огарка в автоклаве, а после охлаждения для извлечения золота в автоклав загружали сорбент—анионит АМ—2Б в количестве 5 % от объема пульпы. Сорбцию проводили в течение 8 часов при комнатной температуре и атмосферном давлении. После разделения фаз хвостовую пульпу обезвреживали от цианидов в автоклаве до ПДК = 0.1 мг/дм³. Извлечение после обработки сорбента — анионита известными способами составляло золота 82.1 % и серебра 69.0 %. При прямом цианировании огарка без автоклавной кислотной обработки извлечение золота составляло 42.3 % , а серебра 11.9 %.

6.4. Пирометаллургические процессы извлечения золота из арсено—пиритных руд и концентратов

Процесс пироселекции мышьяка и серы и концентрирование золота в коллекторах. В связи с истощением россыпных месторождений золота во всем мире идут поиски приемлемых технологий извлечения золота и благородных металлов из упорных руд и концентратов. Перспективный высокотемпературный способ переработки упорных золотосодержащих мышьяковистых и сульфидно—мышьяковых руд и концентратов предложен

в работе [66]. Переработке подвергали упорные сульфидно–мышьяковистые концентраты состава, %: железо 19.46; сера 12.5; мышьяк 4.88; свинец 0.13; цинк 0.33; медь 0.08; оксид алюминия 10.6; оксид кремния 33.13; оксид кальция 2.37; прочие 12.55; золото 67.33 г/т. К концентрату вводили добавку 20 % известняка. Концентрат плавил в индукционной печи в восстановительных условиях при 1573 К. В процессе безокислительной плавки в газовую фазу вследствие разложения арсенопирита и высших сульфидов выделялся элементные мышьяк и сера по реакциям (6.34) и (6.39). Вследствие высокой температуры в расплаве протекали реакции между компонентами концентрата:



Величины изменения свободных энергий Гиббса реакций (6.123) и (6.124) при температуре 1573 К, как показал расчет проведенный нами по уравнениям работы [67] значения констант равновесия реакций (6.123) и (6.124), рассчитанных для температуры 1573 К и по уравнениям (6.128) и (6.129) соответственно равны $\Delta G_{(6.123)}^0$:

$$\Delta G_{(6.123)}^0 = 419780.70 - 68.074 \cdot T \cdot \lg T + 45.304 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 8.556 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 223.802 \cdot T \quad (6.128)$$

$$\Delta G_{(6.124)}^0 = 245810.00 - 4.728 \cdot T \cdot \lg T + 18.744 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 4.2760 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 246.354 \cdot T \quad (6.129)$$

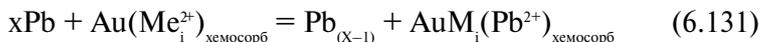
Значения констант равновесия реакций (6.123) и (6.124), рассчитанных для температуры 1573 К по уравнению

$$\lg K_p = -\Delta G^\circ / 2.303 \cdot RT, \quad (6.130)$$

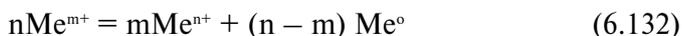
оказались равные соответственно $K_{p(6.123)} = 2.34 \cdot 10^5$ и $K_{p(6.124)} = 1.43 \cdot 10^3$. Величины K_p свидетельствуют о значительном сдвиге равновесия рассматриваемых реакций вправо с образованием металлического свинца.

В процессе расплавления шихты образовались сульфидно–мышьяковая и шлаковая расплавленные массы, в которых золото и благородные металлы проявляли склонность к рас-слаиванию. После расплавления и выдержки расплава в течение 30 мин расплав охлаждали вместе с печью. При этом слиток разделяли на шлаковую и сульфидно–мышьяковую фазы. Анализ показал, что усредненная шлаковая фаза имеет состав, %: SiO₂ 48.8; CaO 28.4; MgO 2.6; Al₂O₃ 14.2; Na₂O + K₂O 4.0; мышьяк 2.0; золото 6.3 г/т. Выход шлака из шихты составил 60.87 %. Усредненная сульфидно–мышьяковая фаза имела состав, %: железо 57.69; мышьяк 8.9; медь 0.36; цинк 0.15; свинец 0.59; сера 22.3; прочие 10.0; золото 287.0 г/т. Выход массы – 21.91 %.

Далее провели две серии опытов: а) с сульфидно–мышьяко-вистой массой и б) с сульфидно–мышьяковистой и шлаковой расплавленными массами. В каждую из масс заливали жидкий свинец (10 % к массе) и интенсивно перемешивали аргоном. Поскольку свинец имеет электроотрицательный потенциал ($E_{Pb}^0 = -0.126$ В [32]) на поверхности золотин и серебра, выполняющих функции биполярно заряженных частиц, протекали обменные реакции между электропроводными частицами



что приводило к сплавообразованию AuMe_i и распределению на поверхности металлических частиц зарядов, в том числе электронов. На поверхности золотин в многокомпонентной системе Au|Me_iⁿ⁺, Me_i^{m+} при m = ≤1; n = 2; 3 протекали реакции диспропорционирования ионов низшей валентности (интермедиатов) по уравнению [68]



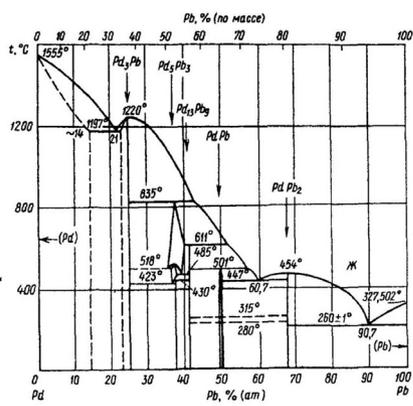
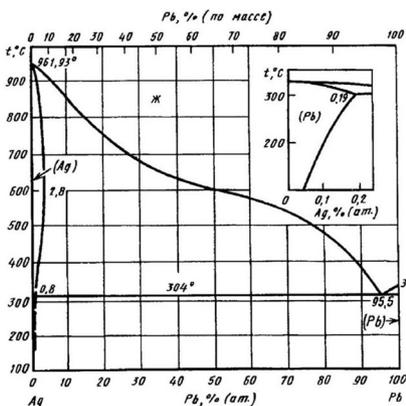
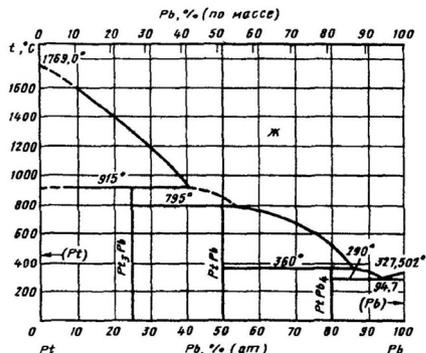
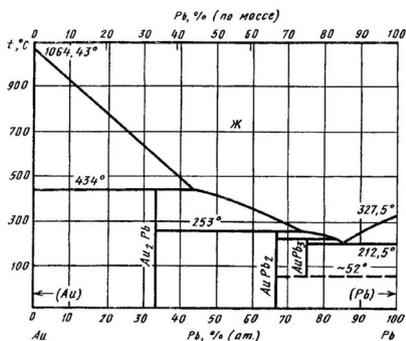
Устойчивость интермедиатов возрастает при высоких температурах. Вся совокупность рассмотренных процессов приводила к изменению типа межионной связи и переходу к металлической связи и, как следствие, к смачиванию поверхности золота и благородных металлов свинцом и другими металлами. Далее происходил переход благородных металлов, в том числе золота и серебра в жидкий свинец и их растворение. На рис. 6.22 приведены диаграммы состояния Au–Pb, Ag–Pb, [69, 70].

Обращает внимание высокая растворимость золота и серебра в свинце, соответственно равная при 600 °С (мас. %): Au – 33; Ag – 41. Высокой растворимостью в свинце обладают и другие благородные металлы. Поэтому при контакте с жидким свинцом ($T_{\text{пл}} = 327,5$; $T_{\text{кип}} = 1748$ °С) золота, серебра и других благородных металлов в результате их растворения [69, 70] образовывались богатые благородными металлами свинцовые сплавы по реакциям



Свинцовая фаза имела состав [66]: свинца 94.0–95.7 %, серебра 3.9–4.4 кг/т, золота 728.6–1158.2 г/т. Продукты плавки сульфидно–арсенопиритных концентратов направляли в экологически безопасные оборотные отвалы. При этом в отвальном шлаке содержалось 46.4–49.3 % оксида кремния, 26.3–29.1 % оксида кальция, 1.9–2.3 % мышьяка и 0.03–0.07 г Au/т. При прямой плавке упорных золотосодержащих сульфидно–мышьяковых концентратов потери золота составляли 2.2 %, что отвечало содержанию 5.9–7.0 г Au/т. Потери золота с отвальным шлаком при извлечении золота с помощью свинцового коллектора составили только 0.11–0.24 %., что в 10–20 раз меньше, чем при обычной плавке.

Нам представляется, что разработанная в работе [66] технология позволяет рентабельно извлекать золото и серебро из



а)

б)

Рис. 6.22. Строение свинецсодержащих диаграмм состояния с некоторыми благородными металлами: а) Au–Pb; б) Ag–Pb; в) Pt–Pb и г) Pd–Pb [69, 70].

упорных золотомышьяковых руд, что значительно расширяет сырьевую базу золотодобывающей промышленности.

Концентрирование золота в штейнах. Распределение золота и мышьяка по продуктам плавки упорных золотомышьяковых концентратов исследовано в работе [71]. Зашихтованные упорные золотомышьяковые концентраты и огарки плавляли на железистый штейн. Плавку проводили при 1573 К в нейтральной среде. Для получения шлаков с оптимальной кислотностью в шихту вводили известь или песчанник, а для восстановления

оксидов – 1.5–5.0 % кокса. Время пребывания приготовленной соответствующим образом шихты в реакционной части печи составляло 2.5 ч. Составы исходных и конечных продуктов плавки арсенопиритных концентратов приведены в таблице 6.3. Как видно, при получении огарков (1, 11), штейна от плавки концентрата, штейна от плавки огарка (I), а также шлаков при плавке концентратов и огарков коэффициент деарсенизации $5 > 1$.

Исследования показали, что при плавке концентратов с кислотностью шлака $k = 1.09–3.13$ деарсенизация достигает 97.11–98.67 %. При увеличении коэффициента кислотности переход мышьяка в штейн при плавке огарка заметно повышался и составлял при k , равном 0.62 и 1.37 соответственно 12.63 и 58.78 %.

В результате плавки огарка с содержанием 2.5–3.17 % мышьяка в этом интервале кислотности приводило к содержанию мышьяка в штейне на уровне 11.0–20.0 %. Извлечение золота в штейн было высоким и составляло 96.4–99.18 % при плавке концентрата и 95.7–96.83 % при плавке огарка. Наглядно зависимость коэффициентов распределения золота (1, 3) и мышьяка (2, 4) между шлаком и штейном от коэффициента кислотности шлака при плавке концентрата (1, 2) и огарка (3, 4) показана на рис. 6.15–23. Видно, что с повышением кислотности шлака при плавке огарка и концентрата коэффициент распределения золота между шлаком и штейном увеличивается, а для мышьяка при плавке огарка – снижается.

Получен большой экспериментальный материал и при плавке упорных золотомышьяковистых концентратов и огарков с различным исходным содержанием золота и мышьяка. В этом случае также необходимо управлять процессом распределения золота и мышьяка, регулируя коэффициенты кислотности шлаков. Из полученного экспериментального материала следует, что при коэффициенте кислотности шлаков 0.6–0.8 содержание мышьяка в огарке снижается до 0.1–0.6 %. При плавке исходного концентрата при контроле кислотности шлаков получают богатые по содержанию штейны, из которых золото легко извлекается в товарный продукт.

**Таблица 6.3. Составы исходных и конечных продуктов*)
плавков арсенопиритных концентратов и огарков, % [71]**

Продукты	Выход, %	Au, г/т	As	S	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al
Исходный концентрат	—	171.15	13.43	18.45	23.88	20.65	3.65	2.81	4.0
Огарок I	—	246.5	2.84/4.7**	2.29	29.87	24.00	4.23	3.30	7.0
Огарок II	—	251.5	0.40/33.6	1.08	29.90	24.15	4.27	3.35	7.0
Штейн от плавки концентрата	33.99	509.5	0.63/21.3	34.7	57.6	—	—	—	—
Штейн от плавки огарка I	8.75	6431	15.5/0.87	5.46	70.0	—	—	—	—
Штейн от плавки огарка II	355	9075	0.78–17.2	5.03	76.0	—	—	—	—
Штейн от плавки концентрата	—	3.3	0.065/ 1745	0.325	3.97	47.4	14.86	6.63	9.0
Штейн от плавки огарков	—	4.7	0.29/46.3	0.65	29.852	28.2	7.1	9.0	

*) Данные [71] по Au, As, S, SiO₂ и др., усредненные нами.

**) В знаменателе приведены значения коэффициентов десульфуризации (σ) соответствующих продуктов.

Золотосодержащие мышьяк–сульфидные руды и концентраты сложного состава перерабатывают методом высокотемпературной плавки в негерметичных условиях с получением а) железистого штейна, содержащего золото и серебро, б) возгонов мышьяка и редких металлов, в) шлакового расплава с минимальным содержанием в нем цветных металлов и г) сернистых газов [72, 73]. При плавке в герметичных условиях примерно 50 % исходной серы концентрируется в возгонах в виде элементной серы. Мышьяк улавливается в рукавных фильтрах до 41.2 %, в оборотных грубых пылях накапливается до 10.7 %. в циклоне

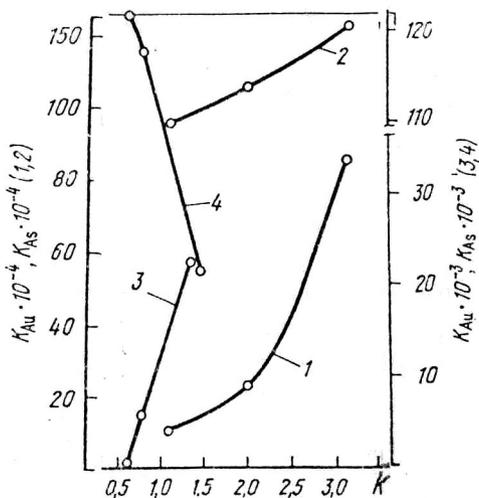


Рис. 6.23. Зависимость коэффициентов распределения золота (1, 3) и мышьяка (2, 4) между шлаком и штейном от условного коэффициента кислотности шлака при плавке концентрата (1, 2) и огарка (3, 4) [71].

до 8.1 %, в кристаллизаторе 3.0 %. В железистом штейне содержание золота составляет 96.2 %, а мышьяка 5.16 % от исходного. С отвальными шлаками уходит 5.4 % мышьяка. При возврате пылей газохода и циклона в процесс извлечение металлов в штейн составляло, %: 97.8 Au; 80.2 Ag; 76.4 Cu; 92.54 Ni; 96.5 Co и 55.55 Bi.

При плавке концентрата, содержащего, % : 30.65 S; 20.0 Fe; 0/85 As; 18.86 SiO₂; 11.1 Al₂O₃; 8.29 MgO; 1.92 CaO; 0.57 Ni; 0.035 Co; 0.54 Cu; Te 0.014; 16.22 г/т Au; 22.8 г/т Ag и др. в электропечи при температуре 1600–1700 °С и оттаивании шлако–штейнового расплава в течение 10–15 мин содержание мышьяка в железистом штейне составляло 0.13 %, а в шлаке 0.098 %. Тонкая пыль кристаллизатора и рукавного фильтра содержала соответственно 25,62 % и 44.6 % As, 2280 и 1080 г/т Te. Содержание золота и серебра в железистом штейне составило 46.3 г Au/т и 53.7 г Ag/т, т.е. увеличилось в 2.8 и 2.3 раза. Установлено также, что при герметичной плавке сера в элементарном виде практически полностью переходит в пыли, имеющие состав, %: 58 S; 10.5 As; 3800 г/т Te; 480 г Bi/т; 3 г Au/т и 12 г Ag/т. Эти пыли могут быть легко переработаны фракционной отгонкой серы (т. кип. 444.6 °С) и мышьяка (т. субли. 615 °С) с последующим извлечени-

ем других металлов по традиционным гидрометаллургическим технологиям.

Детально условия переработки упорных арсенопиритных концентратов с предварительным удалением мышьяка обжигом исследованы и в работах [74, 75]. При соотношении в руде или концентрате пирита к арсенопириту большем, чем мышьяк (и частично сера) при термоллизе в собственной атмосфере при 650 °С полностью удаляются в возгоны в виде сульфида мышьяка $As_n S_m$ – нетоксичного продукта удобного для хранения в сухом виде (без доступа воды и кислорода), а золото, серебро и сопутствующие цветные металлы концентрируются в огарке. Содержание в возгонах мышьяка и серы, получаемых термоллизом, составляет соответственно 61.7–62.4 и 22.0–22.59 %. В безмышьяковистом огарке, как показали исследования, остаточная сера находится в виде пирротиновой формы. Этот огарок целесообразно перерабатывать плавкой на свинцовый или иной коллектор или последующим окислительным обжигом пиротин можно окислить до гематит–магнетита и SO_2 [74]. Огарок окислительного обжига содержит (%): Fe 41.1, S 0.71, As 0.1, Cu 0.84, Pb 0.32, Bi 0.63, SiO_2 41.56, а также 419.1 г Au/т и 139.3 г Ag/т.

При плавке на штейн в состав огарка вводят кокс и флюсующие компоненты шихты – $CaCO_3$, Na_2CO_3 , SiO_2 , Fe–скрап. При плавке на штейн огарка, содержащего 5.34 % S, 411.5 г Au/т, 133.2 г Ag/т и введении в шихту по отношению к огарку $CaCO_3$ 18 %, Na_2CO_3 1.4 % и 1.4 % кокса содержание золота и серебра в штейне составило (в г/т) 5576.9 и 1680.8 соответственно. Извлечение золота составило 94.2 %, а серебра 87.7 %. Причем масса сульфидного расплава сократилась до 7 % от исходного расплава.

Вакуумтермический процесс. Интенсифицируется удаление мышьяка из арсенопиритных концентратов при термической обработке концентратов в вакууме [76, 77]. Мышьяк и сера из гравитационного концентрата, содержащего 15.9 % As, 32.44 % S, 35.66 % Fe и 104 г Au/т и 153 г Ag/т отгоняется на 99 и 31 % соответственно при 600–650 °С и остаточном давлении $P = 1.33 \div 6.67$ кПа в течение 15 мин [78]. Конденсат представлял

собой смесь сульфидов мышьяка и содержал 66–67 % As и 31–32 % S. Степень отгонки мышьяка из флотационного концентрата при его вакуумтермической обработке в течение 5–15 мин при температуре 700 °С и остаточном давлении $P = 0.13 \div 6.67$ кПа составляла 95–97 %. Выход огарка при переработке гравитационного концентрата составил 69.25 % с содержанием в нем мышьяка 0.67 %, а при флотационном концентрате – 78.1 % и 0.2 % соответственно. В конденсат извлекалось 82.2–85.2 % мышьяка, в огарке оставалось 0.2–0.7 % As, а остальной мышьяк распределялся в пылях I, II и III циклонов. Для извлечения золота и серебра из огарков можно использовать выше рассмотренные пирометаллургические методы.

Получаемый при термолизном обжиге сульфид мышьяка может использоваться в многотонажном производстве препаратов для лесной и деревообрабатывающей промышленности, для изготовления противообрастающих красок для морских судов, портовых металлоконструкций и других, а также для малотоннажного производства чернового мышьяка для сталелитейного производства и высокочистого мышьяка для полупроводниковой техники. Сульфид мышьяка может быть расплавлен в инертной среде и храниться в виде стеклообразных блоков как источник мышьяка для различных отраслей промышленности.

Процесс хлоридовозгонки. В основе процесса хлоридовозгонки золота и серебра лежат высокотемпературные реакции хлорирования с помощью газообразного хлора или свободного хлора, образующегося при взаимодействии хлоридов натрия или кальция с восстановителем при высоких температурах. Этот процесс можно отнести к экологически чистым пирометаллургическим процессам, эффективно используемым при переработке упорных золотосодержащих сульфидно–мышьяковых и сульфидных концентратов. Кинетика высокотемпературного хлорирования золота газообразным хлором и хлоридами солей исследована в работах [78–81]. Установлено, что процесс хлорирования золота хлором с заметными скоростями протекает как в области низких температур 300–400 °С (573–673 К), так и в условиях высоких температур, превышающих 700 °С (973 К). Реакции хлори-

рования золота предшествует адсорбция хлора на поверхности золота. Обнаружено, что в интервале температур 500–700 °С на поверхности золота не происходит адсорбция хлора и при этих температурах полностью прекращается взаимодействие хлора с золотом. Адсорбция золота при температурах, превышающих 700 °С, происходит на термоактивированной поверхности золота, которая особенно при 900–1100 °С приобретает сильно развитую зернистую и дендритообразную структуру. При этих температурах адсорбированные на поверхности золота молекулы хлора диссоциируют на свободные атомы хлора, обладающие более высокой реакционной способностью по сравнению с молекулярным хлором. Скорости хлорирования золота с образованием недиссоциированного хлорида золота при температурах 900; 1000; 1100 °С соответственно равны 34; 54 и 66 мг/(см²·ч) [79]. После химической стадии образования адсорбированных хлоридов золота на поверхности следует стадия десорбции недиссоциированных хлоридов золота. Скорость и полнота десорбции хлоридов золота зависят от температуры. Как видно из рис. 6.24,а при температуре 200 °С (473 К) степень хлорирования превышает степень десорбции хлорида золота. При температуре 300 °С (573 К) степень хлорирования и степень десорбции близки между собой. При 1000 °С (1273 К) степень хлорирования золота за 14.5 мин достигает 90 %. Причем, образующиеся хлориды золота улетучиваются с высокой скоростью. По [79] на отсутствие хлоридов золота на поверхности золота указывают данные о том, что скорость хлорирования золота при высоких температурах не зависит от скорости газового потока (рис. 6.24,б). При высокой температуре обеспечивается высокая скорость десорбции хлоридов золота. Образующиеся на поверхности золота хлориды золота AuCl и AuCl₃ термически неустойчивы и имеют, как было показано в главе 3, температуры разложения, соответственно равные 290 °С (563 К) и 288 °С (561 К). Если бы имело место разложение хлоридов золота AuCl и AuCl₃ при этих и более высоких температурах, то оно протекало бы на реакционной поверхности и при хлорировании металла происходила бы только дезинтеграция золота, что не наблюдается в

действительности. Поэтому механизм реакций хлорирования золота, по нашему мнению, иной. О сложности реакций взаимодействия хлора с золотом свидетельствуют высокие значения энергии активации реакции хлорирования, равные по данным [79] 81538 Дж при температуре 700–800 °С (973–1073 К) и 72386 Дж при 1000–1100 °С (1273–1373 К), указывающие на кинетический контроль скорости высокотемпературного хлорирования золота.

В реальных хлоридных системах устойчивость хлоридов золота возрастает из-за образования хлоридных комплексов состава: $\text{Au}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_3]$, $\text{Ca}[\text{AuCl}_3]$ в объеме реакционной системы, а димеризованных хлоридов Au_2Cl_2 , Au_2Cl_6 и отрицательно заряженных ионов AuCl_2^- , AuCl_4^- на реакционной поверхности золота. Димеризованные частицы Au_2Cl_2 , Au_2Cl_6 приобретают термическую устойчивость. Потенциал нулевого заряда золота равен 0.19 В (отн. н.в.э.) [82] и, следовательно, поверхность золота заряжена положительно. Поэтому образующиеся и адсорбирующиеся на положительно заряженной поверхности ионы золота AuCl_2^- , AuCl_4^- также приобретают

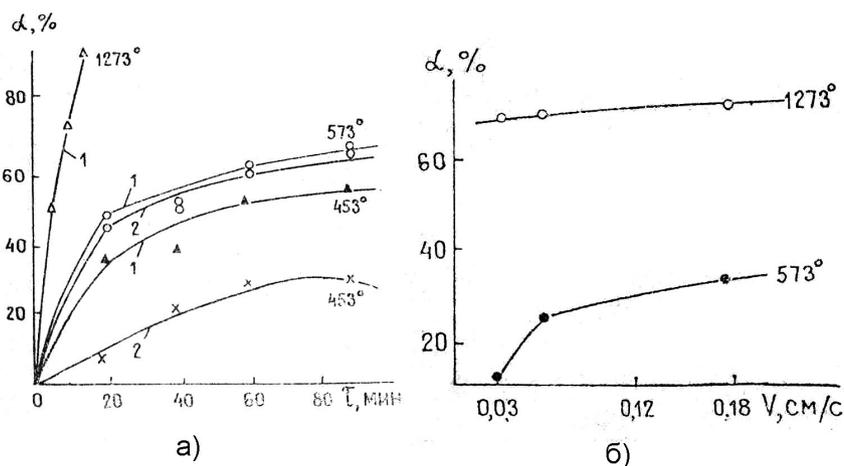
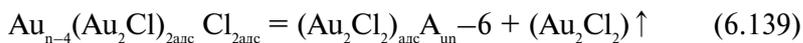
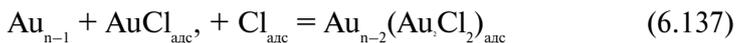
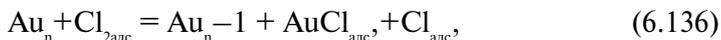
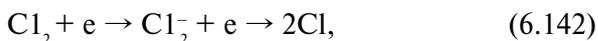


Рис. 6.24. Зависимость степени хлорирования (1) и десорбции хлоридов золота (2) от времени (а) и скорости газового потока (б) при различных температурах по данным [79].

термическую устойчивость. В процессе хлорирования золота хлор взаимодействует с реакционной поверхностью по реакциям



На анодных участках протекают сопряженные реакции

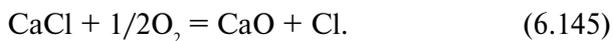


С большей скоростью реакции хлорирования протекают в присутствии добавки восстановителя, продукты окисления которого не являются восстановителями димеризованных хлоридов золота (I),(III). Димеризованные частицы Au_2Cl_2 , Au_2Cl_6 удаляются с поверхности в основном только за счет испарения. С повышением температуры возрастает скорость испарения Au_2Cl_2 и Au_2Cl_6 .

Хлорирование золота в среде хлоридов натрия и кальция протекает с заметной скоростью при более высоких температурах, чем при хлорировании элементарным хлором. Так, до температур плавления 1123 К для CaCl_2 и 1173 К для NaCl скорости хлорирования малы. Максимальная скорость реакций хлорирования золота, равная 8–9 мг/см²·ч, наблюдается при 1273–1373 К, что значительно ниже скорости хлорирования золота

элементарным хлором при тех же температурах (66 мг/см²·ч). Установлено, что взаимодействие золота и хлорида натрия начинается по достижении его точки плавления и значительно усиливается при температурах перехода в газообразное состояние, обеспечивающее значительную упругость паров хлорида натрия, и сопровождающееся все возрастающим разложением хлорида с образованием элементарного хлора. Парообразный NaCl выделяет хлор со скоростью 81 мг/мин, в десятки раз превышающей скорость разложения жидкого хлорида натрия, равную 2 мг/мин. Соответственно скорость хлорирования золота парами хлорида натрия выше, чем хлорирование расплавленным NaCl. В результате реакции хлорирования золото по [79] окисляется элементарным хлором при разложении парообразного хлорида натрия до одно- и трехвалентного состояния с последующим образованием комплексных анионов.

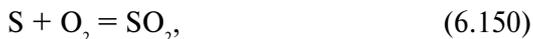
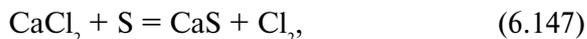
В случае хлорида кальция первичным элементарным актом, лимитирующим скорость процесса, является образование интермедиата CaCl, разлагающегося на оксид кальция и элементарный хлор с высокой скоростью по реакциям:



В этом случае хлор выделяется с достаточной скоростью как с твердого, жидкого, так и парообразного хлорида кальция.

Особенностью процесса хлоридовозгонки в технологии извлечения золота из концентратов является концентрирование золота, серебра и некоторых платиноидов в малом объеме хлоридов (1.7–3.5 %) в голове процесса [83]. Испытаны различные варианты хлоридовозгонки (ХВ); метод ХВ с предварительным обжигом упорного концентрата [84]; ХВ на бессернистой шихте [85]; ХВ золота в присутствии упорных сульфидно–мышьяковых концентратов следует проводить после их обжига до содержания в огарках концентратов не более 3–5 % сульфидной серы. При содержании серы ниже приведенного количества рекомен-

довали вводить в шихту серу в виде пирита [85]. Сера в огарке активизировала в процессе хлоридовозгонки реакцию разложения хлорирующих агентов – хлоридов натрия и кальция, используемых при соотношении 1:1, в соответствии с уравнениями:

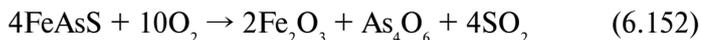


Пирит также полно и легко хлорируется, образуя хлориды серы и хлорид железа(III). При введении 9.6 и 13.2 % пирита в шихту упорных концентратов, содержащих по 2.5; 5.0 и 7.5 % NaCl и CaCl₂ каждого, степень возгонки золота составляла 37.4–89.3 и 80.3 % соответственно [85]. Без введения пирита в шихту степень извлечения золота при хлоридовозгонке была выше и составляла 91.4 и 97.7 %. Следовательно, введение пирита в шихту приводит к образованию соединений серы – восстановителей золота (SO₂, SO, FeCl₂) и в итоге к бесполезной затрате хлора на хлорирование пирита, к повышению расхода хлоридов натрия и кальция. Увеличение содержания NaCl и CaCl₂ для компенсации потерь хлора приводит к образованию двойных NaCl–CaCl₂, CaCl₂–FeCl₂ и тройных систем NaCl–FeCl₂–FeCl₃, NaCl–CaCl₂–FeCl₃ с температурами плавления эвтектик, равными 498; 592 и 156 и примерно 400°С соответственно. Как следствие, частицы хлорируемого материала смачиваются эвтектическим расплавом солей, что приводит к диффузионным затруднениям доступа активного хлора к поверхности

золотин, а при изменении состава солей к явлению спекания на поверхности частицы [87], полностью блокирующего процесс хлоридовозгонки. В случае избытка хлоридов натрия, кальция и образования хлорида двухвалентного железа наблюдается спекообразование. Установлено, что оптимальное содержание хлоридов в шихте составляет 5–10 %.

Исследованиями авторов [85] установлено, что повысить степень разложения хлоридов натрия и кальция можно без сульфидной серы при введении в систему SiO_2 до соотношения $\text{CaCl}_2:\text{SiO}_2 = 1:3$ и $\text{NaCl}:\text{SiO}_2 = 1:2$ и увеличении температуры до 1100–1150 °С. Технологическая схема переработки упорных сульфидо–мышьяковых руд с хлоридовозгонкой компонентов приведена на рис. 6.25. Схема включает измельчение исходного материала и его обжиг в печах кипящего слоя, с утилизацией оксидов мышьяка и двуокиси серы, хлоридовозгонку с направлением продуктов хлоридовозгонки сразу на мокрое пылеулавливание с последующим извлечением золота и серебра по стандартным технологиям.

Обжиг сульфидно–мышьяковых концентратов следует проводить при 600–700 °С (873–973 К) с контролем полного перевода соединений железа в оксид железа(III), трудно поддающийся хлорированию, полным окислением и отводом летучего оксида мышьяка(III) и диоксида серы из зоны реакций, образующихся в соответствии с уравнением



и уравнениями (6.30)–(6.35), (6.38), путем удаления их из газовой фазы до содержаний ниже ПДК.

Соединения железа обжигаемых концентратов необходимо окислить до оксидов железа(III) не ниже, чем на 94 %. Оксиды железа(III) труднохлорируемые. В случае образования оксидов железа(III) расход хлорирующих агентов в 3–4 раза ниже. Хлоридовозгонку следует проводить при 1100–1150 °С (1373–1423 К) при введении в обожженный концентрат хлорида натрия, оксида кремния (IV) и оксида железа(III) при соотно-

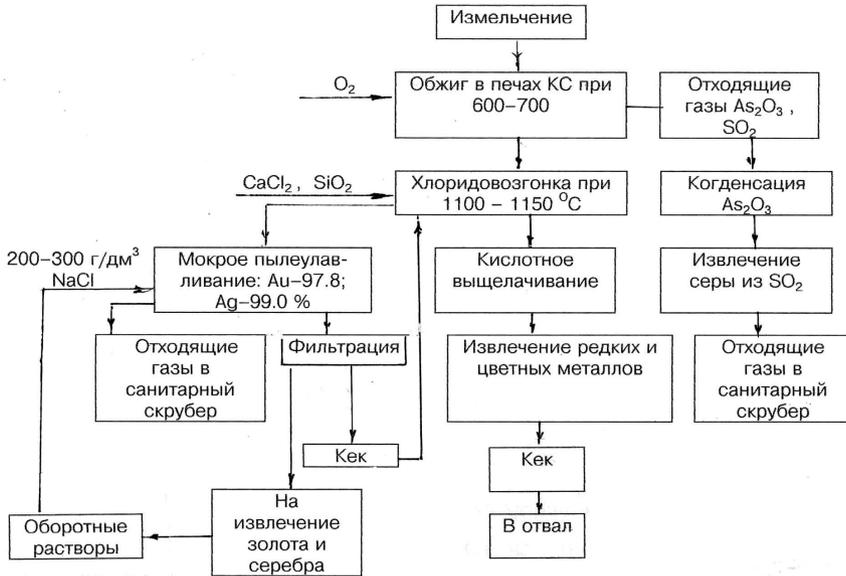


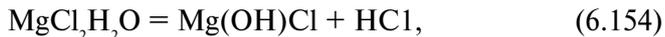
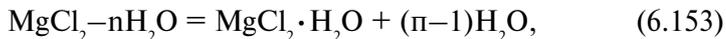
Рис. 6.25. Технологическая схема переработки упорных сульфидо–мышьяковых концентратов методом обжига с сопутствующей хлоридовозгонкой компонентов

шении компонентов 1:1:3 в количестве 5–7.5 % от исходного сырья. Особое внимание при хлоридовозгонке уделяется снижению до минимума или полному устранению спексообразования, которое снижает вскрытие и вывод золота в голову процесса [88]. Необходимо также добиться полноты сдвига равновесия реакций разложения хлоридов натрия и кальция в сторону выделения элементарного хлора, для чего обычно в процессах цветной и редкометальной металлургии в хлорирующую систему вводят восстановители: углерод, серу, пирит. Однако образующиеся продукты окисления добавок – CO , SO_2 , а также As_2S_3 , FeCl_2 , при неполном окислении этих компонентов при обжиге концентрата, являются восстановителями по отношению к хлориду золота и разлагают его в газовой смеси по пути к уловителям продуктов хлоридовозгонки. Так, для «чистой» системы с соотношением компонентов $\text{NaCl} : \text{SiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 =$

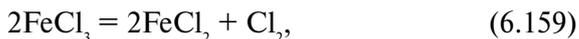
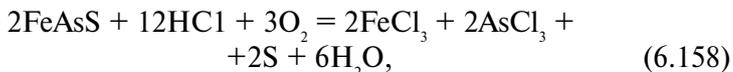
1 : 1 : 3 степень разложения NaCl с выделением активного хлора составляет 9.96 % [89], а при введении восстановителя или кислотных оксидов, катализирующих разложение хлоридов до элементарного хлора, выход активного хлора составляет 45–60 %. При двухстадийном обжиге и окислении железа до высшего оксида при 973 К, с последующей хлоридовозгонкой при шихте оптимального состава извлечение золота достигает 98.4–100 % с одновременным отделением его от основной массы сырья [86]. При этом происходит избирательная хлоридовозгонка золота с коэффициентом обогащения, достигающим десятки – сотни тысяч раз с небольшим выходом осадков, богатых золотом (от грамма на тонну в исходном сырье до десятков–сотен килограммов на тонну в продуктах улавливания хлоридовозгонов) [90]. Например, при хлорировании обожженного упорного золотосодержащего концентрата с исходным содержанием золота 77 г/т были получены осадки мокрого пылеулавливания, содержащие 14 кг Au/т, а пылевозгоны содержали 458 г Au/т [88]. Для выщелачивания золота из пылей хлоридовозгонки и улавливания в мокрых уловителях, пылеуловителях используют обратные растворы хлорида натрия с концентрацией 200–300 г/дм³ [91]. При выщелачивании пылей хлоридовозгонки раствором хлорида натрия (359.0 г/дм³) извлечение золота в раствор составляло 89,5 %, а серебра – 87.6 %. В кеке обнаружено 4–5 % NaCl, что достаточно для проведения процесса хлорирования металлических золота и серебра.

Эффективная технология переработки упорных руд благородных металлов предложена авторами [92]. В этом случае термообработке подвергали тонкоизмельченную (до 200 меш) золотосодержащую руду (или концентрат) арсенипиритного типа, содержащего 7.5 ± 0.7 г/т золота и 8.0 ± 0.7 г/т серебра, 4–8 арсенипирита. Для приготовления шихты руду смешивали в фарфоровом тигле с реагентом – растворами хлоридов магния: бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), карналита ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) или тахигидрита ($2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$) при соотношении компонентов: 1 мас. ч. руды: 0.5–3 мас. ч. реагента $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Тигель помещали в холодную электропечь, печь нагревали и смесь выдерживали

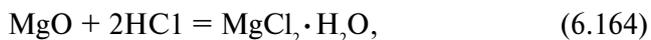
вали в течение 20–30 мин при температуре 500–600 °С (773–873 К). В процессе нагрева электропечи происходило разложение хлоридов магния по реакциям:



и окисление пирита, арсенопирита, золота и серебра по уравнениям:



После термообработки компонентов шихты и охлаждения проводили выщелачивание образовавшихся хлоридов золота и серебра из спека водой с $\text{pH} = 5$ (HCl) при нагреве. При этом соляная кислота расходовалась и ее непрерывно вводили в реакционную смесь для поддержания pH на уровне 5. Добавление HCl регенерировало по реакциям



израсходованный в процессе термообработки реагент восстанавливался после добавления HCl по реакциям (6.164) и (6.165).

В процессе выщелачивания спека в раствор переходили хлориды золота, серебра и других металлов в виде хлоридокомплексов AuCl_2^- , AuCl_4^- , AgCl_2^- и др. Из полученных растворов золото и серебро извлекали по известным технологиям сорбции на активированных углях или ионообменных смолах. При оптимальных условиях термообработки ($T = 773 \text{ K}$, $T : \text{Ж} = 1 : 0.5$, $\text{pH} = 3$) извлечение золота составляло примерно 90 %.

6.5. Бактериальное окисление арсенопиритных концентратов

Технологический процесс бактериального окисления упорных золотосодержащих концентратов и руд различного генезиса (арсенопиритных, сульфидных и др.) является новым интенсивно развивающимся методом биометаллургии золота [3, 27, 93–99]. Процесс бактериального выщелачивания сульфидных, арсенопиритных и других труднообогатимых руд, как один из экологически чистых, является наиболее перспективным для будущего золотодобычи. В настоящее время в мире бактериальное выщелачивание золота в промышленном масштабе применяют только на 10 заводах в ЮАР, США, Бразилии, Чили, Перу, и др. странах [100]. В промышленных масштабах бактериальное выщелачивание используется с 1962–1967 гг. при добыче урана и меди [101–103]. И неудивительно, поскольку отдельные виды бактерий способны выщелачивать уран, алюминий и титан из гранитов [104–106]. Способ бактериального выщелачивания в золотодобыче также интенсивно развивается. Для окисления компонентов труднообогатимых арсенопиритных, углеродсодержащих золото–сурьмяно–мышьяковых и пиритных золотосодержащих руд и концентратов используются различные типы штаммов микроорганизмов: *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Thermosulfidooxidans*, *Aspergillus Niger*, *Aeromonas*, *Pseudomonas oryzae*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens*,

Achromobacter. Новые типы бактерий адаптированы к золоту и арсенопиритным концентратам в Институте биокolloидной химии НАН Украины (*Bacillus Subtilis* [107], *Bacillus fastidious*, *Anabaena*, *Plectonema*, *E. coli*, *Rhodotorula glut.*, *Saccharomyces vini* [108–110]. Обнаружена способность живых клеток водорослей *Chlorella Vulgaris*, обладающих отрицательным потенциалом, биохимически сорбировать катионы металлов [111]. Установлено, что количество сорбированных катионов металлов, зависит от положения металла в ряду напряжений – металлы, имеющие более положительный потенциал больше сорбируются клетками водорослей *Chlorella Vulgaris*. Выявлена роль трансмембранного потенциала как фактора, определяющего закономерности электроповерхностных явлений гетерокоагуляции клеток с частицами золя золота в клеточных суспензиях. Показано, что связывание золота клеточной поверхностью на начальном этапе контакта происходит по электростатическому механизму, на что указывает обратимость гетерокоагуляции [112]. В работе [113] развита теоретическая модель, согласно которой трансмембранный потенциал U , достигающий сотен милливольт (оценочное значение составляет $U - 200$ мВ), выполняет функцию связующего звена между биоэнергетическими процессами в клетке и с ее электроповерхностными свойствами – структурой двойного слоя на границе клетки штамма с фоновым раствором и величиной возникающих поверхностных потенциалов. Показано, что изменение потенциала поверхности в ходе энергизации клетки тем больше, чем меньше ионная сила внеклеточного раствора (p), участвующего в установлении протонно–адсорбционного (или ионно–адсорбционного) равновесия между поверхностью клетки и омывающим раствором. Рассмотрены закономерности коагуляции суспензий инактивированных и живых клеток *Chlorella vulgaris* в различных электролитах, а также гетерокоагуляции клеток *Bacillus cereus* В–4368 и клеток водорослей *Chlorella vulgaris* с частицами коллоидного золота в разных инкубационных средах. Также установлено, что сорбция частиц золота клеточной поверхностью, как и отмечалось выше, происходит по электро-

статическому механизму. Теория удовлетворительно объясняет полученные экспериментальные факты и указывает направление дальнейших исследований электроповерхностных свойств клеток микроорганизмов.

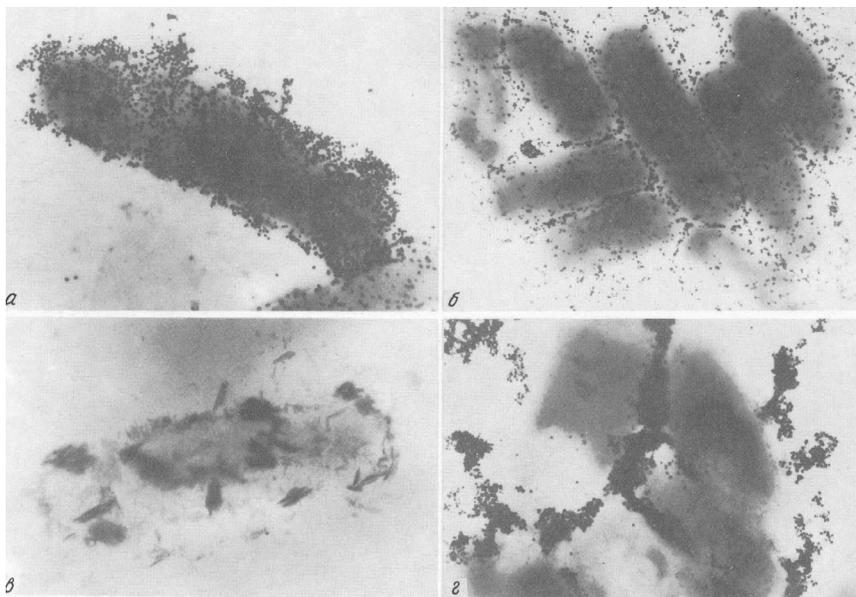
В основе вышеприведенного цикла работ лежит научное открытие Овчаренко Ф.Д., Перцева Н.В., Ульберг З.Р. неизвестного ранее явления избирательной гетерокоагуляции микроорганизмов с коллоидными минеральными частицами соединений и золей металлов, например золота [109]. Это явление, широко распространено в природе. В основе его лежит способность некоторых штаммов бактериальных клеток (в том числе и адаптированных) нацело извлекать из водной суспензии или золей металлов частицы определенного химического состава путем их адгезии на поверхности клеток. Микроорганизмы, способные сохранять активную жизнедеятельность в среде с большим содержанием металла (Au, Ag, Cu, Al, Ca и др.) и аккумулялировать дисперсные частицы того или иного металла или его соединений, предложено называть металлофильными. Наблюдаемыми признаками металлофильности микроорганизмов служат проявления биохимической трансформации металлов: деструкции их твердых соединений либо, наоборот, выделение элементных металлов из растворов, например, золота, серебра и др., концентрирование тяжелых металлов в ионном или коллоидном состояниях. Исследование разнообразных форм микроорганизмов с тяжелыми металлами позволило выделить условия проявления избирательной металлофильности. Проявлением избирательной (селективной) металлофильности в сложных коллоидно–биохимических процессах служит генетически заданная специализация микроорганизмов на взаимодействие с металлами определенной природы, которая является причиной биогенного формирования аутогенных включений и месторождений золота и тяжелых металлов в осадочных породах и в тонкодисперсных осадках [109, 115]. Исследования показали, что живые клетки микроорганизмов обладают способностью к ряду последовательных разнообразных взаимодействий с золотом, включающих притяжение кол-

лоидных частиц золота к поверхности клетки, их прикрепление с образованием агрегатов частиц золота или соединений ионов тяжелых металлов. Причем в результате последовательного растворения и переноса частиц происходят процессы их перекристаллизации и формирования более крупных частиц. Исследования показали, что при смешении суспензии живых микроорганизмов с коллоидными растворами поверхность отдельных клеток покрывается слоем частиц металла. Наглядно процесс укрупнения частиц золота виден из рис. 6.26,а [109]

Для ассоциатов клеток микроорганизмов преимущественная адгезия частиц золота наблюдается в местах соприкосновения бактериальных клеток (рис. 6.26,б). С течением времени поверхности клеток освобождаются от дисперсных частиц путем стягивания частиц в места контакта между ними (рис. 6.26,в), перекристаллизации и последующим их укрупнением (рис. 6.26,г). Процесс укрупнения частиц развивается во времени. Установлено, что в течение 45 сут контакта частиц золота с живыми микроорганизмами происходит увеличение размеров частиц с 30–40 нм в исходном золе до 300–400 нм. Следовательно, масса частиц золота увеличивается на три порядка величины [109]. В естественных условиях фактор времени может исчисляться тысячами и миллионами лет и, следовательно, размер частиц золота может достигать значительных величин. Авторы работ [109, 110, 116] наблюдали агрегирование живых неорганических соединений (Ag , AgI , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SiO_2 , As_2S_3 и др.) с помощью микроорганизмов различной природы.

Важное место в развитии исследований явления металлофильности занимает направление использования штаммов микроорганизмов, способных разрушать органические и неорганические токсичные соединения, в том числе содержащие цианиды и мышьяк. Созданные технологические процессы с использованием этих штаммов и соответствующих инженерных решений защищены патентами Украины, России, США, Канады и др. [109, 117–119].

Высокая эффективность адсорбции золота морскими водорослями обнаружена в работе [120]. Показана способность про-



*Рис. 6.26. Взаимодействие клеток *Bacillus subtilis* с коллоидными частицами золота по [109]. а, б — отдельные клетки (а) и их ассоциации (б) в первые минуты контакта; в — изменение золь на поверхности клеток; г — укрупнение клеток в межклеточных пространствах арсенопиритных руд и концентратов [121].*

мытых и высушенных морских зелено-голубых водорослей адсорбировать 0.31 кг Au на 1 кг водорослей из раствора тетрахлороаурата. Были проведены эксперименты по адсорбции ионов металлов компонентами, выделенными из морских водорослей, а именно: водорослевой кислотой, агаром, целлюлозой, хитином, а также смесями этих компонентов. Сделан вывод, что изученные морские водоросли адсорбируют ионы тяжелых и благородных металлов и могут использоваться в практике. Применение тех или иных бактерий для биовыщелачивания (БВ) зависит от природы золотосодержащих руд и концентратов.

Установлено, что некоторые гетеротрофные микроорганизмы могут напрямую растворять золото из окисленных минералов, а хемолитотрофные железо- и сероокисляющие бактерии в процессе жизнедеятельности освобождают сверхтонкие части-

цы золота, вкрапленные в пирит и арсенопирит [122]. В последнем случае золото остается в остатке БВ, из которого его извлекают путем выщелачивания цианидом, иодом, хлором, тиомочевинной и др. методами. Первая промышленная установка бактериального выщелачивания золотосодержащих руд с 95–98 %–ным извлечением золота и с производительностью 10 т руды/сут была введена в эксплуатацию в 1986 г в ЮАР на предприятии Fairview Mine [123]. В патенте США [124] предложен способ бактериального выщелачивания золота из руд. Он включает в себя следующие операции:

- фотосинтез бактериальной культуры, способной синтезировать из азота (N) и углерода (C) цианидный анион (CN⁻);
- обработку руды этой культурой;
- биосорбцию, образующегося при этом, золото–цианидного иона Au(CN)₂⁻.

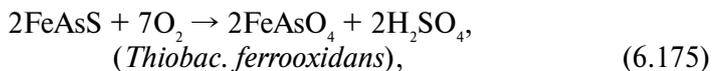
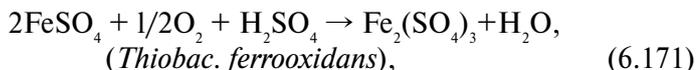
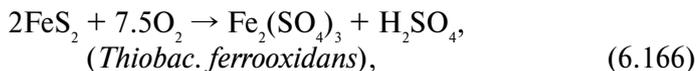
В этом случае для осуществления процесса переработки руд используются две культуры: одна для синтеза CN⁻, а другая для сорбции Au(CN)₂⁻. *Chlorella vulgaris*, *Cyanophora paradoxa*, *Cyanidium caldarium*, *Anacystis nidullans* рекомендованы как бактериальные культуры для биометаллургии золота.

Принципиальная технологическая схема переработки арсенопиритного концентрата бактериальным выщелачиванием (БВ) приведена на рис. 6.27 [27]. Требования к реакторам и аппаратурному оформлению процессов бактериального выщелачивания упорных золотосодержащих руд и концентратов изложены в работе [125].

Обычно биотехнологический процесс включает дробление и измельчение 80–92 % руды или концентрата до размера частиц минус 74 и 63 мкм и смешивание его с питательной средой с подачей кислорода воздуха – бактериальное выщелачивание, рециркуляцию раствора биовыщелачивания, извлечение кислоты – продукта биоокисления – перед подачей в три биологических линии, каждая из которых содержит три биологических реактора в серии, и извлечение золота из биоостатка цианированием или с помощью выщелачивания тиомочевинной (см. рис. 6.27). Каждый реактор содержит 30 % арсенопирита (Т:Ж = 1:3). При

25 % усваивании подаваемого кислорода за время 80 час окисляется 75 % сульфидной серы.

Реакции, описывающие бактериальное окисление арсенопирита и пирита с участием бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* протекают параллельно с химическими реакциями



Биохимические реакции подобны химическим, однако протекают они со значительно большей скоростью ($\sigma_{\text{био}}/\sigma_{\text{хим}} = n \cdot (10^3 \div 10^5)$), сопоставимой со скоростью химических реакций при автоклавном окислении при высоком давлении арсенопирита и пирита. Источниками энергии развития микроорганизмов при

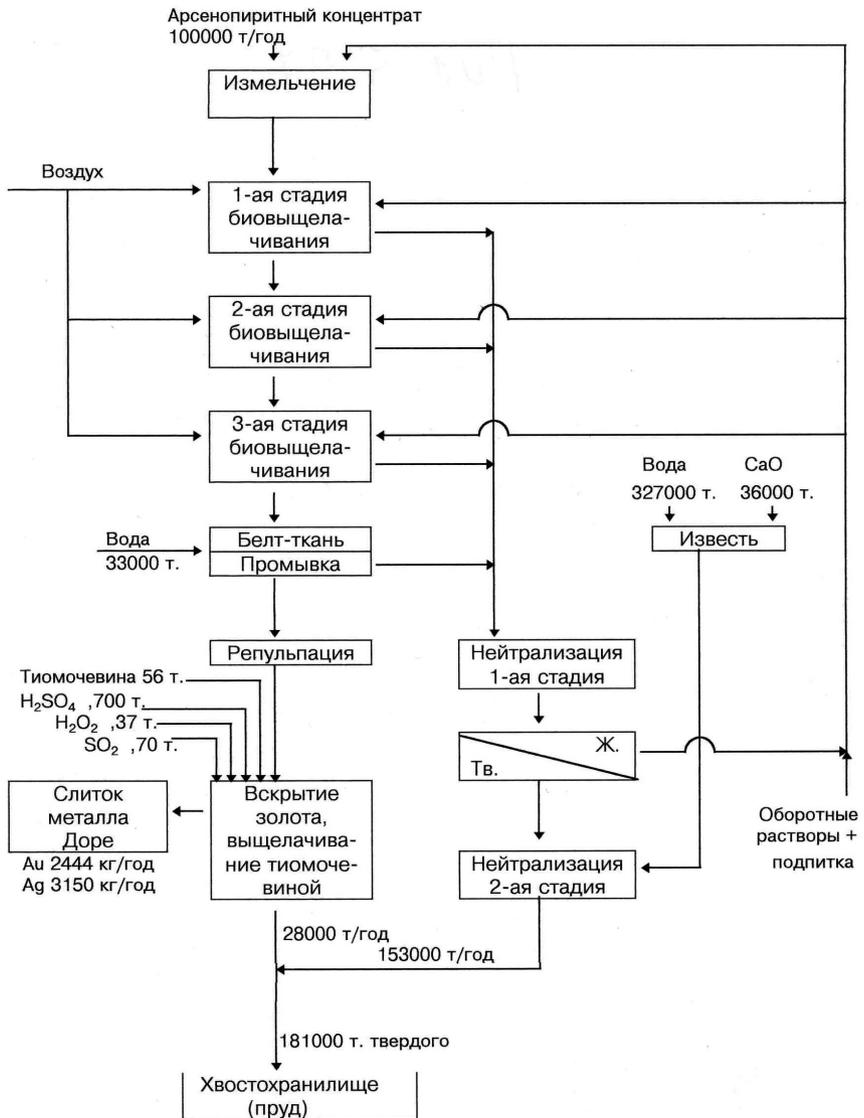


Рис. 6.27. Принципиальная технологическая схема переработки арсенопиритного концентрата бактериальным выщелачиванием [27].

БВ служат сульфидные минералы, арсенопирит, сульфидная и элементарная сера и их производные (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S_n^{2-n}). При БВ, как и при автоклавном выщелачивании, сульфидная сера окисляется до сульфатов соответствующих металлов, ион As^{3+} до AsO_4^{2-} , а ион железа(II) из $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ непрерывно регенерируется в Fe(III) и вступает в окислительно–восстановительные реакции с компонентами системы по химическим реакциям. Одновременно протекающий гидролиз приводит к осаждению гидроксидов железа, арсенатов железа(II), скородита FeAsO_4 , ярозита и др. Окислительный бактериальный процесс разрушает кристаллическую решетку сульфидов и освобождает золото и серебро, которые затем можно выщелочить традиционными методами. В процессе биовыщелачивания контролируют увеличение содержания железа и концентрации мышьяка в растворе, а величину pH поддерживают на уровне 1, 2. Технологические параметры бактериального окисления арсенопиритов следующие: pH 1.1–1,5; температура 30–40 °C; плотность пульпы – 10–30 % твердого; время проведения процесса 40–60 час. Бактериальное окисление арсенопиритных концентратов приводит к обогащению остатков благородными металлами. Обычно остаток твердой фазы, содержащий золото и серебро, цианируют или подвергают выщелачиванию с помощью тиомочевины. Извлечение золота в раствор при цианировании составляет 95–97 %. По данным [126] извлечение золота при бактериальном выщелачивании арсенопиритного концентрата возрастает до 89.1 % по сравнению с 34.5 при обычном выщелачивании, а из пиритного до 77 % по сравнению с 47 %. В работе [127] показано, что извлечение золота при биовыщелачивании арсенопиритных концентратов, содержащих 120 г/т золота, 29 % серы и 8 % мышьяка составляет 95 %.

Капитальные затраты при создании биометаллургического производства с производительностью окисления 100 т/сут арсенопиритных и сульфидных руд составят 3.8 млн. долларов США, а эксплуатационные – 43 млн. US \$ [128]. Извлечение даже 90 % золота при бактериальном выщелачивании флотационного концентрата, содержащего золота лишь 1.2 г/т, обес-

печивает окупаемость расходов на организацию промышленного производства золота за 3 года. Автор работы [128] полагает, что в 2000 г. биологическим путем будет извлекаться золота на сумму, превышающую 5 млрд. долларов.

При строительстве золотодобывающего предприятия, использующего технологию бактериального окисления и перерабатывающих 100 тыс. тонн/год арсенипиритных концентратов с содержанием золота 26 г/т, а серебра 35 г/т капитальные затраты составят 3.8 млн. долл. США, стоимость оборотных средств составит 9.0 млн. долл. США/год, а стоимость получаемой продукции (2444 кг Au, 3150 кг Ag) составит 36 млн. долл. США/год (при вышеприведенных ценах золота и серебра) [27]. В этом случае окупаемость процесса бактериального окисления арсенипиритных руд составит 4 месяца 8 дней.

Золотодобывающая компания Mintek в 1988–1990 гг освоила в промышленном масштабе на базе месторождения Vaal Reefs (ЮАР) процесс бактериального выщелачивания золота из упорных сульфидных руд [100]. В качестве окислителей использовали термофильные микроорганизмы, содержащие 30 % мезофильных бактерий, адаптированных к различным типам сульфидных руд. Вышеприведенные микроорганизмы функционируют в интервале температур 318–328 К (45–55 °С). Оптимальный рабочий интервал температур 308–318 К (35–45 °С). Производительность завода по пиритному концентрату составляет 150 т/сут. Удивительно, что при степени бактериального окисления сульфидов 35 % извлечение золота составляет – 95 %.

Основные требования к аппаратам и аппаратурному оформлению бактериального выщелачивания упорных золотосодержащих руд и концентратов рассмотрены в работах [10, 125, 129, 130]. Большой объем исследований по разработке биометаллургической технологии извлечения золота и серебра выполнен в ЦНИГРИ и Иргиредмете [93, 95–97, 125]. Биометаллургической обработке на биоустановке (БУ) подвергали упорные серебро (84 кг Ag/т) – золотомышьяковые (30.9 г Au/т) концентраты, в которых золото (крупностью $\sigma > 1$ мкм) было связано, главным образом, с арсенипиритом и в меньшей степени с пиритом [97].

Концентрация бактериальных клеток в 1.0 см^3 раствора была равна 105–106, отношение в пульпе Т : Ж = 1 : 5, температура 25–28 °С. При продолжительности выщелачивания 120 ч окисление пирита составило 87–91 %. Вскрытие золота в остатке после биовыщелачивания (БВ) проводили цианированием в растворе NaCN 0.1 %, CaO 0.01–0.02 %, Т : Ж = 1 : (2–4). Исследования показали, что извлечение золота из остатка БВ составило 88–90 %, а из исходного концентрата только 7–10 % [95].

При исследовании закономерностей биовыщелачивания тонкодисперсного золота ($\sigma = < 1 \text{ мкм}$) из сульфидных концентратов – золотомышьякового, золото–серебряно–мышьякового и золото–сурьмяно–мышьякового с использованием бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* при продолжительности 105–120 ч и более был установлен дисбаланс золота, обусловленный поглощением тонкодисперсного золота и серебра биомассой. При сокращении продолжительности биовыщелачивания до 65–75 ч за счет применения более концентрированных бактериальных растворов (109 бактерий в 1 см^3 раствора для золото–сурьмяно–мышьякового и 1010 бактерий в 1 см^3 раствора для золото–серебряно–мышьякового концентрата) удалось получить 100 %–й баланс по благородным металлам, т.е. устранить дебаланс по золоту и другим металлам. Установлено [93], что микробиологические процессы растворения и осаждения золота и серебра основаны на взаимодействии продуктов жизнедеятельности бактерий – продуктов метаболизма – азотсодержащих соединений и в большей степени аминокислот, обладающих амфотерными свойствами. Поэтому аминокислоты в щелочных растворах растворяют золото и серебро, а в кислых растворах, отвечающих условиям бактериального выщелачивания ($\text{pH} = 2.3\text{--}2.5$), поглощают эти металлы. Так же установлено, что биомасса является уникальным поглотителем из кислых растворов коллоидных и тонкодисперсных частиц золота и серебра, которые ни одним из обычных методов (включая уголь и смолу) не извлекаются. Так же установлено, что частицы золота крупнее 1 мкм биомассой не поглощаются. Параметром, определяющим поглощение биомассой золота и серебра,

является расход биомассы, зависящий от времени контакта со средой [93]. Эти данные коррелируют с результатами теоретических исследований, выполненных Ф.Д. Овчаренко, З.Р. Ульберг, Н.В. Перцовым с сотр. [109, 110, 113–116] и установившими закономерности сорбции частиц золота клеточной поверхностью микроорганизмов, открывшими явление избирательной гетерокоагуляции микроорганизмов с коллоидными частицами золота и золей металлов. Обнаружена авторами способность некоторых штаммов бактериальных клеток (в том числе и адаптированных) нацело извлекать из водной суспензии или золей металлов частицы определенного химического состава путем их адгезии на поверхности клеток, а также способность микроорганизмов сохранять активную жизнедеятельность в среде с большим содержанием металлов, аккумулировать дисперсные частицы того или иного металла или его соединений, способность микроорганизмов к биохимической деструкции твердых природных соединений металлов, способность микроорганизмов выделять элементные металлы из растворов, например, золото, серебро и др., обнаруживших биохимические процессы переноса, перекристаллизации и укрупнения частиц металлов, концентрирования тяжелых металлов в ионном или коллоидном состояниях, вскрывших биохимический механизм образования аутогенных включений, и месторождений золота и тяжелых металлов в осадочных породах и в тонкодисперсных осадках металлов и др. (см. выше).

При переработке золото–сурьмяно–мышьякового концентрата, 92 % которого измельчали до класса минус 63 мкм, при биовыщелачивании раствором, содержащим 10^9 бактерий в 1 см³ раствора в течение 75 час было достигнуто 94.4 %–ное и 67–78 %–ное извлечение соответственно золота и серебра и 100 %–й баланс по этим металлам [97]. Технологическая схема переработки золото–сурьмяно–мышьякового концентрата методом биометаллургии и параметры технологии, откорректированные нами, приведены на рис. 6.28. Технологический процесс включает бактериальное выщелачивание, декантацию, фильтрацию, отмывку остатка после биовыщелачивания, изве-

стковую обработку остатка в течение 48 ч, сорбцию золота и серебра на смоле АМ 2Б в течение 3 ч, десорбцию золота и серебра, химическое разделение золота и серебра ионным обменом или сорбцией и далее следует получение электролизом золота и серебра высокой чистоты по [68]. Отработанная смола – анионит АМ–2Б и бактериальные растворы после регенерации направляются на соответствующие стадии технологического процесса.

В работе [98] предложен способ переработки золото–мышьяковистых концентратов, содержащих следующие компоненты, %: железа – 28.9; мышьяка – 30.4; серы – 29.5; диоксида кремния – 8.9; оксида кальция – 0.8. концентрат измельчен до крупности 98 % класса минее 0.044 мм.

Бактериальное выщелачивание проводили с использованием штамма *Thiobacillus ferroxidans* (*Thiod.*) при рН = 1.5–1.8 при отношении молярных концентраций железа(III) и мышьяка в бактериальном растворе, равном (6–9) : 1, температуре 28–30 °С и активности бактерий по Fe²⁺ 1.5–3.0 г/л. Степень окисления арсенопирита при выщелачивании концентрата в течение 96 ч составила 96 %. Пульпу после бактериального выщелачивания сульфидного мышьяка из концентрата обезвоживали, бактериальные растворы возвращали в оборот, а кеки бактериального выщелачивания обрабатывали известковым молоком до рН среды 10.5–11.0 и подвергали цианированию в течение 24 ч по стандартной схеме: Ж : Т = 2 : 1 при концентрации цианида натрия 1.0 г/л. Для обезвреживания хвостов цианирования их отделяли фильтрованием, отфильтрованный раствор подавали на извлечение золота, а кеки обезвреживали от цианида обработкой гипохлоритом кальция. Концентрация мышьяка в пульпе в этом случае составляла 0.2 мг/л. Далее пульпу обезвоживали фильтрацией и твердую фазу пульпы подвергали термической обработке при температуре 473–573 К в течение 1 ч. Авторы [98] показали, что в процессе биогидрометаллургической переработки золотоносных арсенопиритовых концентратов твердые отходы содержат вторичные соединения мышьяка (50–60 % вторичной фазы), которые подвергаются выщелачива-

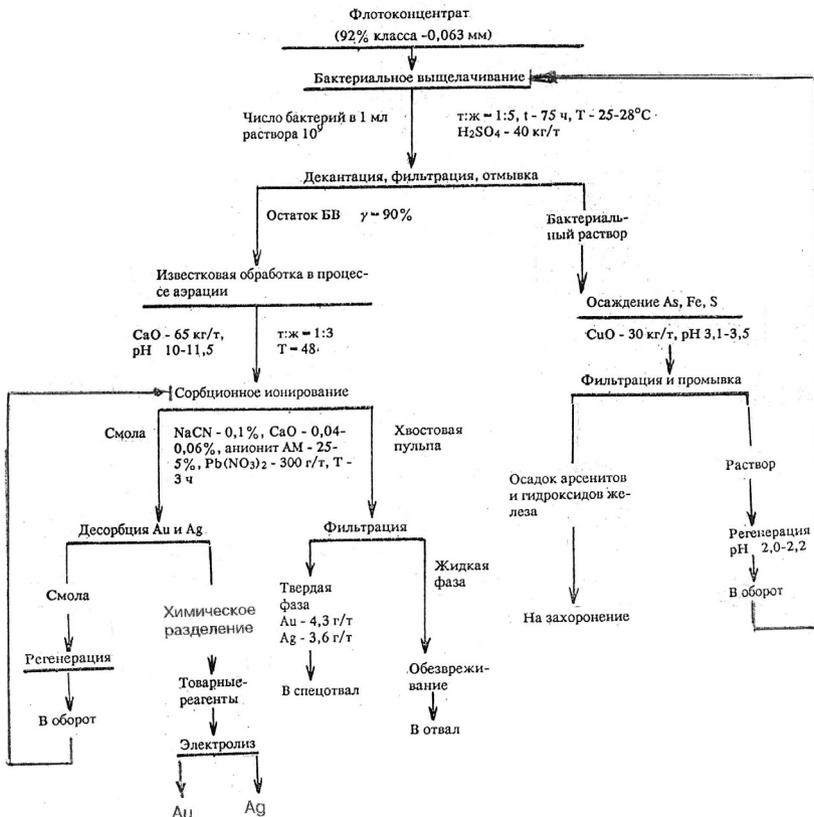


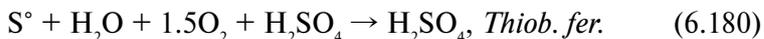
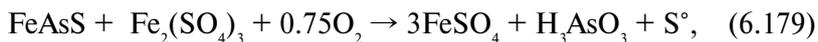
Рис. 6.28. Принципиальная технологическая схема переработки золото-сурьяно-мышьякового концентрата методом биометаллургии и параметры технологии.

нию водными растворами и представляют угрозу для окружающей среды. Вымываемость мышьяка из аморфных соединений водой при их хранении возрастает с 0.05 до 0.5 мг/л. При предложенном авторами способе бактериального выщелачивания золотосодержащих концентратов при отношении концентраций железа и мышьяка (моль/л) в растворе, равном (6–9):1 с последующим обезвреживанием кека от цианида гипохлоритом кальция и термической обработкой твердых отходов, при которой происходит преобразование аморфных соединений мышь-

яка в кристаллические, представленные арсенатом железа, вымываемость мышьяка из отходов переработки в процессе их длительного хранения в контактирующие водные среды, снижается до 0.05–0.008 мг/л.

Интересные результаты при переработке золото–мышьяковых концентратов методом БВ получены в работе [123]. Переработке БВ подвергали концентрат состава, %: пирита – 6.4; арсенопирита 7.2; пирротина 25.3; антимонита – 1.6; золота 49.0 и серебра 37.0 г/т концентрата. Золоту в концентрате сопутствовали сульфиды меди, свинца, цинка, а также карбонаты и углестое вещество. Минерал арсенопирит содержал 250–300, пирит – 40 и пирротин – 1.5–2.0 г/т золота.

Концентрат измельчали до крупности 95 % класса – 44 мм. БВ концентрата проводили в непрерывном режиме при плотности пульпы 20 % твердого (Т : Ж = 1 : 5), температуре 28–35 °С, расходе воздуха 1.0 м³/мин на 1 м³ пульпы. Для БВ использовали культуру *Thiob. ferroxid.*, предварительно адаптированную к данному концентрату. Принципиальная технологическая схема переработки золото–мышьякового концентрата методом БВ приведена на рис. 6.29. В этом случае БВ состояло (аппаратурное оформление процесса) из контактных чанов из нержавеющей стали марки Х18Н10Т объемом 0.6 м³ каждый и пачуков объемом 0.16 м³ каждый. Передачу пульпы в чаны осуществляли с помощью аэрлифтов, а из пачука в пачук – самотеком. Производительность БВ составляла 8–90 кг/сут по концентрату. При барботаже пульпы в кислой среде при рН=1.2–2.0 протекала следующая совокупность биокаталитических (биохимических) и химических реакций окисления сульфидов [123]:



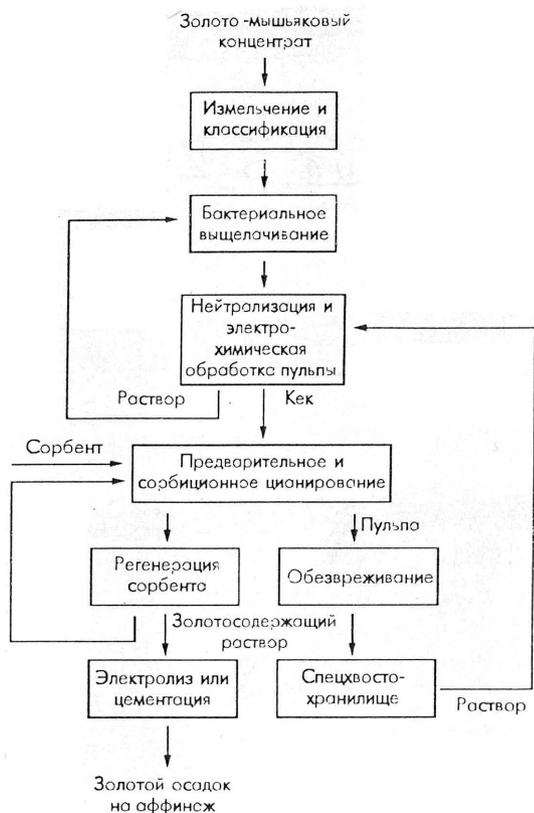


Рис. 6.29.
Принципиальная
схема переработки
золото–мышьякового
концентрата мето-
дом биовыщелачива-
ния [123].



Из уравнений (6.177)–(6.183) следует, что в процессе биовыщелачивания в присутствии кислорода арсенинит окисляется до ортомышьяковистой кислоты и стадийно до сульфата железа(II) и (III). Ортомышьяковистая кислота окисляется до мышьяковой кислоты по химической реакции (6.181). По химической реакции (6.179) арсенинит окисляется сульфатом железа(III)

с образованием элементарной серы, которая затем окисляется бактериями штамма *Thiobacillus ferroxidans* до серной кислоты по реакции (6.180). При окислении пирита и пирротина по биохимическим реакциям с участием кислорода генерируется сильный окислитель — сульфат железа(III) — сильный окислитель сульфидных минералов по реакциям (6.182) и (6.183) и др. При этом за 90 ч арсенопирит и пирротин окисляются полностью, пирит на 70 %, а антимонит на 80 %. Было замечено, что накопление в растворах железа(II) до концентрации 30.0 г/л и мышьяка до 6.0 г/л приводило к подавлению биокаталитического окисления пирита.

Для извлечения золота и серебра твердые остатки БВ обрабатывали известью до pH = 10.2–10.5 и после аэрирования пульпу подвергали электрохимической обработке. Кек после фильтрации направляли последовательно на предварительное и сорбционное цианирование (плотность пульпы 35–40 %) при концентрации реагентов, г/л: NaCN — 1.0–1.5; CaO — 0.1–0.15. Количество сорбента АМ составляло 10–25 % от объема пульпы. Извлечение золота и серебра составляло соответственно 91.1 и 81 %.

Пульпу после цианирования обезвреживали применяемым в промышленности методом (обработкой хлором), а мышьяк переводили в твердую фазу в виде арсената железа и ярозита:



где в ярозите $\text{Me}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$.

Нами выполнен большой цикл исследований по снижению растворимости арсената железа (III), образующегося в гидрометаллургических процессах вскрытия золото–мышьяковистых руд. Подавление растворимости мышьяка в водах осуществляли путем создания условий образования мышьяксодержащих производных ярозита.

На Украине золотоносные мышьяк– и сурьмусодержащие руды Донецкого и Днепропетровского регионов содержат угле-

родистые вещества, обладающие высокой адсорбционной способностью цианистых, галогенидных и других комплексов золота, серебра и благородных металлов. Исследования показали [96], что при переработке углеродсодержащих золото–сурьмяно–мышьяковых концентратов только при использовании бактериальных методов выщелачивания в сочетании с химической обработкой остатка БВ перед цианированием, удается практически полностью подавить сорбционную активность углеродистого вещества. Установлено, что при цианировании остатка БВ извлечение золота составляет 91.5 %, а серебра – 62.5 %, а после обработки 7.5 % NaOH при 85–90 °С извлечение золота достигает 94.5 %, а серебра – 79.6 % [96]. Отрицательно влияет на технологический процесс извлечения золота и сурьма. При цианировании остатка от биовыщелачивания соединения сурьмы поглощают кислород и свободный цианид из раствора, с образованием сурьмянистых пленок на поверхности золотин, препятствующих контакту реагентов (O_2 , H_2O_2 , NaCN, CN^- и др.) с выщелачиваемым золотом [96].

При переработке арсенопиритных золотосодержащих концентратов, которые содержали 6.31 % As, 161.0 г/т Au и 5.8 г/т Ag использован двухстадийный процесс [99]. Извлечению золота и серебра предшествовало биокисление арсенопиритного концентрата, а выщелачивание золота и серебра проводили в чанах на опытной установке производительностью 650 т/мес концентрата в непрерывном режиме (температура 30 °С, pH = 1.7–1.9, Т : Ж = 1 : 8). Полученные результаты сопоставили с результатами переработки арсенопиритных золотосодержащих концентратов с применением обжига. Показано, что извлечение золота с использованием бактериального окисления арсенопиритных концентратов составляет 89.8 %, а при обжиге – 86 %. Показано, что капитальные затраты при организации переработки золотосодержащих арсенопиритных концентратов по традиционной технологии с использованием обжига составляют \$9.129 млн., а при использовании бактериального выщелачивания – \$7.966 млн. [99].

В 1988 г. сотрудниками Института биокolloидной химии НАН Украины Ф.Д. Овечаренко, З.Р. Ульберг, Н.В. Перцовым

был разработан новый технологический процесс биологической флотации «БИОСЕЛЕКТ» для извлечения тонкодисперсного золота, серебра и других металлов с размером частиц менее 20 мкм из руд, техногенных отходов и сточных вод [59–69].

Использование технологического процесса «БИОСЕЛЕКТ» на золотодобывающих фабриках позволяет:

- повысить степень извлечения золота в среднем на 5–25 % из руд типа конгломератов кварцитов или окисленных руд с высоким содержанием глинистых фракций и свободного тонкодисперсного золота. Устойчивый положительный эффект при использовании данной технологии был получен на золотодобывающих фабриках России, Средней Азии, Украины;
- вовлечь в сферу промышленной переработки бедные руды с содержанием золота 0,8–2 г/т, хвосты обогатительных фабрик, другие техногенные отходы и одновременно решать экологические проблемы путем утилизации отходов золотодобывающей промышленности, содержащих, как правило, токсичные органические реагенты, цианиды, тяжелые металлы (свинец, цинк, медь, железо), отравляющих почву и водные источники.

«БИОСЕЛЕКТ» является новым высокоэффективным процессом обогащения глинистых окисленных и легкошламуемых руд, которые с трудом и большими (до 20 %) потерями золота перерабатываются традиционными методами флотации и цианирования.

Идея создание коллоидной биотехнологии заимствована у природы, где процессы взаимодействия микроорганизмов с частицами металлов и минералов имеют место и являются основным процессом концентрирования и локального накопления металлов, формирования, таким образом, месторождений на земле или золотосодержащих морских шельфов. Технология «БИОСЕЛЕКТ» основана на открытом новом природном явлении селективного агрегирования живых бактерий и микроводорослей с минеральными коллоидными частицами. Для ее реализации создан банк металлофильных штаммов микроорганиз-

мов, избирательно аккумулирующих благородные металлы (или их соединения).

Высокая степень извлечения и получения концентрата с высоким содержанием металла при биофлотационной технологии обогащения достигаются путем использования специальных штаммов микроорганизмов в качестве высокоселективных собирателей. Введение в минеральную суспензию, содержащую высокодисперсные золото или серебро, клеток бактерий или микроводорослей приводит к образованию биокосных агрегатов, насыщенных золотом, серебром, размером 60–80 мкм, которые затем извлекаются в концентрат.

Биотехнологический процесс извлечения золота и серебра из руд включает два основных процесса: культивирование биомассы технологического штамма и собственно процесс биофлотации.

Промышленному использованию микроорганизмов в процессах биотехнологии обогащения металлов и получению технологических штаммов предшествовали многие работы по их селекции, мутации, выделению и закреплению металлофильных свойств по отношению к определенному металлу или группе металлов методами генной инженерии, а также подбор питательных сред и условий их культивирования. На основании этих работ создана технология промышленного культивирования соответствующих штаммов, позволяющая сохранить аккумулирующую способность микроорганизмов по отношению к золоту и серебру. В условиях золотоизвлекательной фабрики возможна реализация одного из двух подходов, обеспечивающих использование биотехнологии и отработанных в одинаковых условиях. Первый подход включает культивацию биомассы в одной технологической линии непосредственно на фабрике. Процесс проводится в реакторах с введением питательной среды и подачей воздуха. При переработки 500 т руды в сутки для получения необходимого количества биомассы требуется два таких рабочих реактора объемом 1 м³. Второй подход может быть реализован при организации получения биомассы на одном специализированном производстве с последующей поставкой биомассы на золотодобывающие предприятия в концентрированном

виде. Оба способа снабжения биомассой обеспечивают максимальный эффект и реализуют максимальные возможности технологии.

Наиболее перспективно использование биофлотации в местах, где уже осуществляется флотационное обогащение золота. В этих случаях в обогатительный процесс можно вводить биофлотацию, не изменяя существующего цикла обогащения и, следовательно, без затрат. Добавляется только стадия культивирования и получения селективного биологического флотоагрегата.

Положительный эффект от реализации технологии «БИО-СЕЛЕКТ» достигается в основном за счет увеличения извлечения золота из отходов (хвостов), что составляет достаточно значительную величину от 0,15 до 2,5 на тонну руды. При переработке 500 т руды в сутки и стоимости золота Au \$57.0–57.5 США за 1 г прибыль будет составлять от \$156975 тыс. до 26.16 млн. в год. Значительный экономический эффект достигается также при использовании предлагаемой технологии переработки руд с низким содержанием золота (ореолов), которые невыгодно перерабатывать традиционными методами обогащения. Высокие результаты реальны и при переработке коренных и россыпных залежей со значительным содержанием тонкодисперсного золота. Включение процессов биофлотации в технологические схемы флотационного концентрирования приводило в 1980–1990 гг. к повышению стоимости процесса биофлотации на 10–15 %, но повышение эффективности процесса на 30–50 % перекрывало эти затраты. В таблице 6.4 приведены результаты, характеризующие эффективность флотационного и биофлотационного методов извлечения золота из руд различных генетических видов. Как видно, при измельчении 60 % и 100 % руды до 200 меш извлечение золота из руд возрастает при флотации в первом случае (колонка 2) и биофлотации (колонка 4) на 14.7 и 24.7 %. Использование биофлотации для концентрирования золота приводило при переработке метасоматических туфов к приросту извлечения от 141.8 до 259.0 кг золота за год, что отвечало получению прибыли от 8.153 до 14.892 млн долларов.

Таким образом, можно наметить следующие области применения процессов биофлотации: дополнительное извлечение тонкодисперсного золота на работающих золотодобывающих фабриках; дополнительное извлечение сопутствующего тонкодисперсного золота на флотационных фабриках извлечения цветных металлов (особенно – вольфрама, меди, цинка); переход фабрик, использующих процесс флотация–

Таблица 6.4. Сопоставление эффективности процессов флотации и биофлотации для золотосодержащих руд разных типов

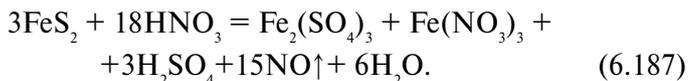
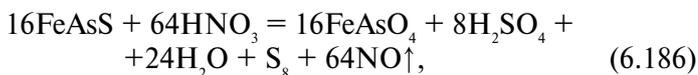
Тип золотосодержащих руд	Показатели процесса				Прирост извлечения	
	Флотация		Биофлотация		На 1 т руды, г	При переработке т руды в сутки за год, кг Au
1. Конгломераты кварцитов – при измельчении 60 % руды до 200 меш – при измельчении 100 % руды до 200 меш исходное содержание золота в руде 228 г/т	62.1	0.78	76.8	0.32	0.46	80.5
	68.1	0.72	92.8	0.20	0.52	91.0
2. Метасоматические туфы с высоким содержанием минералов –60...80 % глинистой фракции –20...40 % глинистой фракции Исходное содержание золота в руде 10.9 г/т	57.3	5.37	81.1	2.41	1.48	259.0
	85.3	1.09	96.0	0.28	0.81	141.8
3. Несульфидные кварцево–глинистые руды, иловая фракция исходное содержание золота в руде 2.2 г/т	74.1	0.59	90.04	0.25	0.34	59.5
4. Пиритные руды и пирротины, лежалые хвосты исходное содержание золота 0.8 г/т	43.7	0.45	71.3	0.23	0.22	28.7

цианирование, только на процесс флотации; включение в промышленное обогащение отходов золотодобывающей промышленности (хвосты, бедные руды, ореолы).

Из изложенного следует, что метод биометаллургического выщелачивания характеризуется рядом положительных моментов – высокой степенью вскрытия золота даже при 35 %-ном усвоении сульфидной серы, простотой аппарата-турного оформления технологии и ее технического обслуживания, относительной безопасностью и практически нулевым воздействием на окружающую среду. К числу недостатков биометаллургии золота относится ее экстенсивность. Приемлемая степень извлечения, равная 87–96 %, при обычном одностадийном процессе биовыщелачивания достигается лишь за 3–7 суток.

6.6. Кислотное и щелочное вскрытие арсенопиритных концентратов и другие методы.

Кислотное вскрытие. Азотнокислородное вскрытие и сульфатизирующий обжиг, широко используемые в металлургии цветных металлов, находят применение в металлургии переработки золото- и серебросодержащих арсенопиритных и сульфидных концентратов. В основе азотнокислородного вскрытия арсенопиритных и пиритных концентратов лежат реакции [68, 128]:



Образующаяся в процессе окисления арсенопирита элементная сера устойчива и ее выход составляет около 70 % от общего содержания в руде, хотя как следует из уравнения (5.186) не должна превышать 50 мол. %. Элементную серу приходится удалять специальными технологическими приемами, поскольку она связывает золото и приводит к снижению извлечения золота при выщелачивании цианидом. Сера связывает цианиды, образуя тиоцианат-ионы (CNS^-)

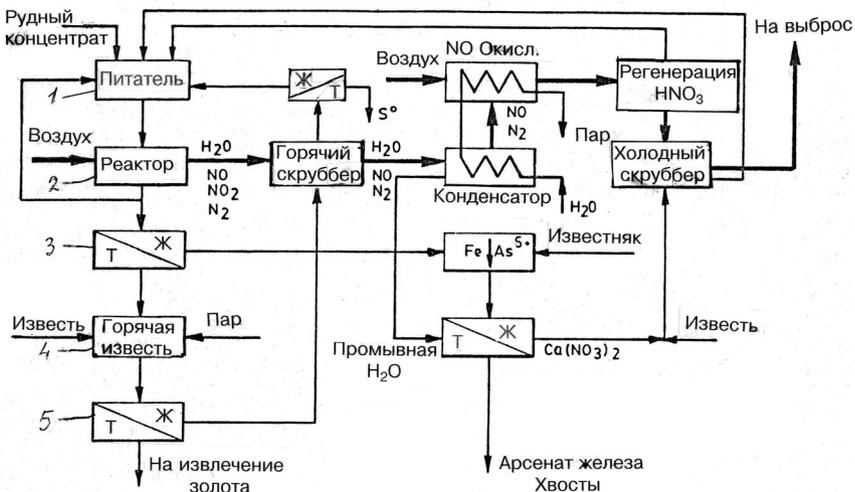
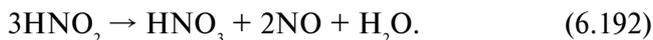
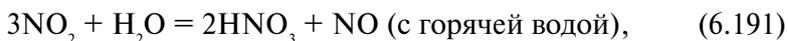


Рис. 6.30. Технологическая схема переработки арсенопиритных золотосодержащих концентратов с применением азотной кислоты [131].



Технологическая схема окисления арсенопиритных золотосодержащих концентратов азотной кислотой, описанная в работе [131], приведена на рис. 6.30. Золотосодержащий концентрат и азотная кислота из накопителя–питателя 1 поступают в реактор 2, где арсенопирит окисляется при интенсивном перемешивании воздухом. Далее твердая фаза, содержащая серу и золото, отделяется от жидкой фазы на фильтре 3. Фильтрат после первой фильтрации на фильтре 3 направляется на обработку известняком для перевода соединений As^{5+} в малорастворимый в воде арсенат железа(III). В этой технологии азотная кислота является носителем кислорода. Как это видно из уравнения (6.186) и (6.187), при окислении арсенопирита и пирита в пульпе NO выделяется в газовую фазу. С помощью кислорода воздуха, подаваемого в реактор 2, NO легко окисляется до NO_2 и в ряде последовательно расположенных аппаратов взаимодействует с водой с образованием азотной и азотистой кислот



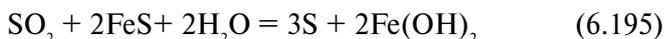
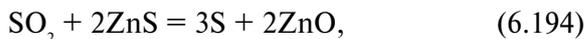
Если растворение NO_2 образующейся по реакции (6.189) проводить в горячей воде в присутствии кислорода, то азотную кислоту можно получать по одностадийной реакции в соответствии с уравнением



Поэтому составной частью процесса азотнокислого вскрытия золотосодержащих концентратов является улавливание в скрубере NO и NO_2 , и возвращение их для регенерации азотной кислоты HNO_3 и повторного использования в «голову» процесса – в питатель–накопитель 1 для выщелачивания золотосодержащего арсенопиритного концентрата. Комплекс химических реакций для регенерации HNO_3 проводится в горячем скрубере, конденсаторе, доокислении NO воздухом с образованием NO_2 и HNO_3 в реакторе–регенераторе. В реакторе–конденсаторе образовавшаяся азотная кислота конденсируется и следы ее собираются в холодном скрубере. Процесс проводится при атмосферном давлении и температуре 80–90 °С в течение 1–2 часов. Для удаления образующейся элементной серы в реакторе 2, ингибирующей извлечение золота, горячая пульпа обрабатывается известью и паром в реакторе 4 и после повторной фильтрации на фильтре 5 твердый остаток (шлам), представляющий собой пустую породу (SiO_2 , Al_2O_3 и другие минералы), направляется на извлечение золота, например, цианированием. Извлечение золота по данной технологии составляет около 95 %. Узким звеном в осуществлении данной технологии являются процессы фильтрации при

отделении растворов от твердых фаз и необходимость отделения элементарной серы от золотосодержащих остатков. Поэтому в работе [131] предложена более эффективная технология извлечения золота из арсенопиритных руд и концентратов. Вскрытие золотосодержащих арсенопиритных руд, измельченных и суспендированных в водном растворе, осуществляли с помощью азотной кислоты в реакторе 2, как описано выше.

Технологическая схема процесса приведена на рис. 6.31. Из реактора 2 остаток выщелачивания поступает в камеру флотационного разделения 3, в которой струи непрерывно подаваемого диспергированного воздуха удаляют растворенный NO_x , а частицы элементарной серы, как гидрофобные, прилипают к пузырькам воздуха и уносятся на поверхность пульпы, образуя пену 4. Частицы серы проявляют хемосорбционные свойства к частицам золота из остатка выщелачивания прилипают к ним и 80 % золота увлекают в пену. При длительной рециркуляции остатка извлечение золота можно повысить до 95 %. Далее пенный продукт собирают и перерабатывают пирометаллургическим способом. Возможны два варианта. Первый – пенный продукт направляют в печь 5, где его обжигают в кислородсодержащем газе (воздухе) с получением сернистого газа SO_2 и богатого золотосодержащего концентрата, который плавят в плавильной печи 6 с получением сплава золота. Сернистый газ направляют в реактор 2, где он в водной фазе может взаимодействовать с сульфидной серой по уравнениям:



с образованием элементарной серы и оксида цинка или гидроксида железа(II). Изменение свободной энергии Гиббса вышеприведенных реакций, равное соответственно $\Delta G_{\text{ZnO}}^0 = -96.94$ и $\Delta G_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 = -254.35$ кДж, свидетельствует о вероятности протекания этих реакций при нормальных условиях.

Согласно второму варианту элементарную серу пенного продукта плавят, а твердые частицы золота отфильтровывают от

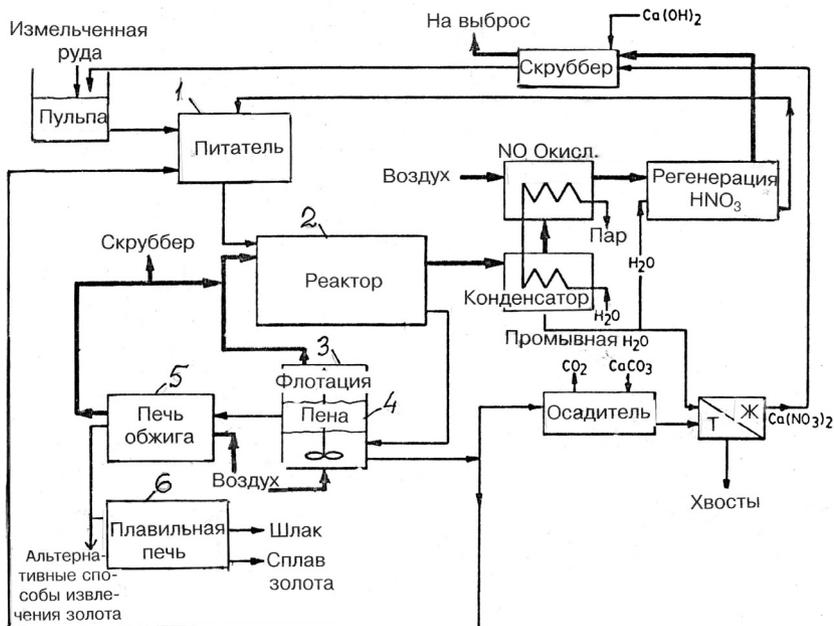


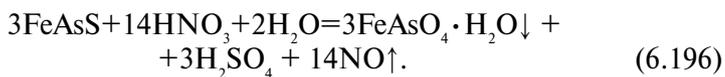
Рис. 6.31. Технологическая схема переработки арсенопиритных золотосодержащих концентратов с применением азотной кислоты методом пенной флотации [131].

жидкой серы. Затем, сжатый остаток плавят в плавильной печи с получением сплава золота или подвергают цианированию по стандартной технологии с получением золота той или иной пробы.

Образующийся в процессе выщелачивания руды азотной кислотой NO подвергают регенерации с получением HNO_3 , которую направляют в питатель 1. Потоки воздуха, в процессе регенерации HNO_3 обедняются кислородом и после очистки и нейтрализации в скруббере выбрасываются в атмосферу. Промывные воды используются для приготовления пульпы. В отвал направляют хвосты, представляющие собой арсенат железа(III), получаемый в реакторе—осадителе после обработки кека пенной флотации известняком.

В процессе ARSENO для выщелачивания арсенопирита используется азотистая кислота. Ее образование в реакционной

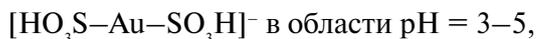
системе поддерживается за счет избыточного давления NO и кислорода [128]. В этом случае процесс выщелачивания длится при 80 °С и давлении кислорода 5 атм только 15 мин. При этом процессы гидролиза и осаждения не успевают развиваться и соединения железа, мышьяка и SO_4^{2-} — ионы остаются в растворе. Последнее приводит к уменьшению массы осадка и к увеличению извлечения золота и особенно серебра, поскольку ярозиты не успевают образоваться и выпасть в осадок в соответствии с уравнением



Извлечение золота при цианировании составляет 90 %. При сочетании с бактериальным выщелачиванием извлечение возрастает до 95 %.

В работе [132] предложен способ извлечения золота из упорных руд сернистой кислотой. Исследованы руды следующего состава: Au 5,85–7,15 г/т; 0,15–1,05 % органического углерода; 0,12–1,25 % общей серы и 0,08–1,08 сульфидной серы; 0,7–37,5 % CO_3^{2-} ; 2–16 Ca; 1,1–5,5 % Mg; 2,5 % Fe. Руду дробили до 65–100 меш, смешивали с водой и хелатным агентом до Т : Ж = 1 : 1 и пропускали через пульпу сернистый газ SO_2 . Растворимость оксида серы(IV) в воде сильно зависит от температуры, уменьшаясь в ряду температур (г SO_2 на 100 г H_2O): 273 К 22,8; 293 К 11,5 и при 363 К 2,1 г. Поэтому в качестве оптимальной температуры выбрана температура, равная 24–50 °С. Сернистый газ легко взаимодействует с водой с образованием сернистой кислоты (H_2SO_3). В качестве хелатообразующих агентов применяли ЭДТА с расходом примерно 0,36–0,64 кг/т, нитрилтриацетатную кислоту, диэтитриаминпентацетатную кислоту, гексаметафосфат натрия или их смеси и др. Сернистая кислота элементарное золото не растворяет, активно взаимодействует с золотом в валентном состоянии Au(I) и образует растворимые золото–сульфитные комплексы (см. главу 3). Поэтому выщелачивание золота

проводили в присутствии окислителя — кислорода воздуха, который инжесктировали через пульпу. В зависимости от рН среды сульфитные комплексы золота имеют следующее строение:



В процессе выщелачивания поддерживали рН в пределах 3–5, пропуская 13.6–45.4 кг SO₂ на 1 т руды. Расход воздуха инжесктируемого в пульпу в течение 16–20 ч составлял 4.54–45.36 кг/т. Перешедшее золото в раствор сорбировали из пульпы на ионнообменной смоле в присутствии кислорода. Затем смолу отделяли от шлама, проводили десорбцию золота в растворе, содержащем 10 г/л тиомочевины и 25 г/л хлористоводородной кислоты при 323 К. В итоге получали конечный продукт — золото с извлечением 85–86 %. Регенерированную смолу возвращали в технологический цикл для извлечения золота из растворов.

В работе [133] для вскрытия сульфидного и арсенипиритного сырья рекомендовано процесс кислотнo-кислородного выщелачивания (ККВ) проводить в водном растворе азотной кислоты. Образующаяся при протекании реакций окисления сульфидов, арсенидов и других ингредиентов азотистая кислота интенсивно поглощает кислород, регенерируя HNO₃. Процесс окисления протекает в мягких условиях при T = 313–353 К, [HNO₃] = 20–100 г/дм³ с расходом кислорода близким к стехиометрическому, необходимому для окисления сульфидов. Вследствие этого в системе создается разрежение на уровне 50–100 Па. Последнее позволяет при контроле количества поступающего кислорода избегать газообразных выбросов в атмосферу. При цианировании кеков извлечение золота составило 93.6–94.5 %, а серебра 86.4–90.4 %. Технологическая

схема переработки арсенопиритных и сульфидных концентратов приведена на рис. 6.32. Из арсенопиритного концентрата, содержащего, %: As 3.5; S 26.5; Fe 28.1, извлечение мышьяка составило 96.3 %. Расход реагентов на 1 т концентрата составил, кг: 160 HNO_3 , 150 CaO, 60 Na_2CO_3 ; 500 м³ O₂. При отработке технологии на опытной ЗИФ известково-содовую обработку кеков проводили в течение 3-х час. при 343–353 К, Ж : Т = 2 : 1. Расход карбоната натрия и оксида кальция при данной обработке концентрата составил 60 и 30 кг/т соответственно. Кеки известково-содовой обработки цианировали в 2 стадии по 24 час. каждая при концентрации NaCN 2 г/дм³. Расход цианида составил 4.6 кг/т концентрата. Извлечение золота и серебра в цианистый раствор составило 92.0 и 73.6 %.

Золотоносные сульфидные и арсенопиритные руды, а также руды осадочных месторождений, содержащие углерод в составе органических соединений, с трудом поддаются цианированию. Для повышения извлечения из них золота в водную пульпу руды, 50–70 % которой измельчено до класса –0.074 мкм, добавляют H_2SO_4 , HCl или HNO_3 до pH 2–6. Пульпу продувают кислородом или воздухом и выщелачивают газообразным хлором при температуре 20–50 °С при перемешивании пропеллерной мешалкой. Обработка преследует цель окисления или дезактивации присутствующих в руде С-содержащих и сульфидных минералов [134]. Относительно новым технологическим процессом обработки богатых по основному компоненту руд и концентратов является сульфатизирующий обжиг. Сульфатизирующий обжиг арсенопиритных концентратов проводится в печах кипящего слоя, освоенных свинцово-цинковой промышленностью. Теплотворная способность шихты определяется сульфидной серой и мышьяком арсенопирита, окисляемых кислородом. Химизм реакций при сульфатизирующем обжиге различных концентратов и природа образующихся продуктов (оксиды, сульфаты или их определенные соотношения в конечном продукте) зависят от условий обжига. Особенностью окислительного обжига в печах

4.9 млн. долл. США, а эксплуатационные расходы составляют 56 млн. долл. США [135].

Щелочное вскрытие. Химико–флотационный метод переработки упорных золото–серебряных концентратов с использованием щелочных растворов предложен в работе [136]. В этом случае арсенопиритный концентрат измельчали до крупности < 40 мкм и растворяли в растворе щелочи определенной концентрации в условиях интенсивного перемешивания с последующей флотацией полученной пульпы в пенный продукт. Часть неразложившихся сульфидов и арсенидов доизмельчали и направляли на цианирование с получением золота по классической технологии.

Интересные результаты получены при выщелачивании золота тиомочевинной, являющейся экологически чистым растворителем. Выщелачивание золота тиомочевинной $CS(NH_2)_2$ с концентрацией 20 г/л проводили при 40 °С в окислительной среде $Fe_2(SO_4)_3$ – 6 г/л в растворе серной кислоты (H_2SO_4 – 49 г/л) в течение часа при перемешивании со скоростью 1000 мин⁻¹. Установлено, что без предварительного электрохимического окисления извлечение золота составило только 21 %, а после окисления – 90 %.

Нами совместно с А.К. Богдановой разработана технология переработки золотосодержащих арсенопиритных концентратов, полученных гравитационным обогащением арсенопиритных руд месторождения Клинцы. Составы золотосодержащих арсенопиритных руд месторождения Клинцы, концентратов и хвостов обогатительной фабрики приведены в таблице 6.5. Как видно, арсенипиритные руды содержат (г/т): As – 128.03; Fe – 133,4; Си – 0.64 и золота 15.93 г/т.

Анализ арсенопиритных руд на содержание сульфидов показал их следующие количества: арсенопирита – FeAsS 278.03 кг/т; пирротина – FeS 54.99 кг/т; пирита – FeS_2 8.5 кг/т; халькопирита – $FeCuS_2$ 1.86 кг/т. Всего в руде содержалось сульфидов 343.4 кг/т. Следует обратить особое внимание на высокое содержание мышьяка в рудах (FeAsS 278.03 кг/т). Поэтому для переработки руд клинцовского месторождения для

Таблица 6.5. Составы золотосодержащих арсенопиритных руд месторождения Клиницы, концентратов и хвостов обогатительной фабрики

№№ проб	As, кг/т	Au, г/т	Cu, кг/т	Fe, кг/т	Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os	Характеристика пр
1	128.03	15.93	0.64	133.4	Не анализируются	Электромагнитная фракция
2	—	4.04	1.47	167.8	—«—	Не электромагнитная фракция. 1А
3	198.15	16.61	—	—	—«—	Не электромагнитная фракция. 13А
4	195.92	7.20	0.2	90	—«—	Пирротин
5	50.16	3.63	—	—	—«—	+0.2, тяж. фракция
6	286.61	76.63	—	—	—«—	+0.08, тяж. фракция
7	370.79	41.11	1.36	384.9	—«—	-0.08+0, тяж. фракция
8	481.41	66.54	0.53	279.5	—«—	+0.2, легк. фракция
9	157.07	9.71	—	—	—«—	+0.0.8, легк. фракция
10	18.88	7.50	—	—	—«—	-0.0.8, легк. фракция
11	91.93	76.52	—	—	—«—	+0.2, исходн про
12	—	21.90	—	—	—«—	+0.08, исходн про
13	118.37	17.0	—	—	—«—	-0.08+0, исходн про
14	125.23	41.05	—	—	—«—	
15	337.46	9.35	3.15'	369.22'	—«—	
16	25.91	8.77	0.5'	103.6'	—«—	

организации экологически чистого производства любым из рассмотренных методов необходимы большие капиталовложения.

По данным минералогического анализа проба тяжелой фракции содержала 76–78 % сульфидных минералов (арсенопирит, пирит, пирротин, халькопирит) и 22–24 % породообразующих минералов (кварц, полевой шпат – $K_2(Na_2)Al_2Si_6O_{16}$, биотит – $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, каль-

Таблица 6.6. Минералогический анализ шлихов – продуктов концентратно-ционного стола, %:

Арсенопирит		Гидрогетит	1.63	Ильменит	3 зн.
Леллингит	23.52	Пироксен	1.48	Лейкооксен	3 зн
Биотит	8.87	Сидерит	0.82	Шеелит	3 зн.
Пирит	7.16	Циркон	0.44	Гранат	3 зн.
Амфибол	3.12	Сфен	0.37	Магнетит	3 зн.
Апатит	2.71	Турмалин	0.04	Рутил	
Пирротин	2.67				

циево–магниево-амфиболы — $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$, а также амфиболы с частично замещенным магнием двухвалентным железом, так называемые актинолиты — $\text{Ca}_4(\text{Mg,Fe})_{10}[(\text{OH})_4\text{Si}_{16}\text{O}_{44}]$. Фракции класса крупности — 0.2 мм содержали 17.3 % сульфидов и породообразующих минералов (из них примерно 77 % сульфидов).

Частицы этого класса крупности представляют собой агрегаты, в которых зерна сульфидов сцементированы плотным цементом гидратированных оксидов железа(III) — 1–2 %. Крайне редко встречаются единичные зерна сростков сульфидов с породообразующими минералами. Фракции класса крупности — 0.2+0.08 мм содержали 57.0 % сульфидов и породообразующих минералов (из них примерно 74 % сульфидов). В этом классе крупности золотосодержащие частицы прекрасно раскрыты и сростков не содержат. Фракции класса крупности — 0.08+0 мм содержали 25.7 % сульфидов и породообразующих минералов. В этом случае золотосодержащие частицы также прекрасно раскрыты и сростков не содержат. Этот класс наиболее обогащен сульфидами — содержит их 83–85 %.

Арсенопиритный концентрат, полученный гравитационным обогащением, имел следующий состав (г/т): As — 286.61 (0.0287 % мас); Fe — 279.5–386,9; Cu — 0.53–1.36, а содержание золота составляло 76.52 г/т (0.07652 % мас. Au). Принципиальная технологическая схема переработки арсенопиритных золотосодержащих концентратов, разработанная нами совместно с А.К. Богдановой, приведена на рис. 6.33. Как видно, гравитационный арсенопиритный концентрат перерабатывали с использованием двухстадийного процесса: а) щелочного вскрытия концентрата с извлечением в раствор мышьяка и сульфидов металлов и б) выщелачивания золота из остатка межгалоидным ($\text{Br}-\text{I}_2$) бромид–иодидным раствором, в котором образуются межгалоидные соединения IBr_2 . Щелочное вскрытие концентратов проводили растворами, содержащими 50; 100; 150 и 200 г/л NaOH при соотношении Т : Ж = 1 : 3 и энергичном перемешивании в течение 7 ч при температу-

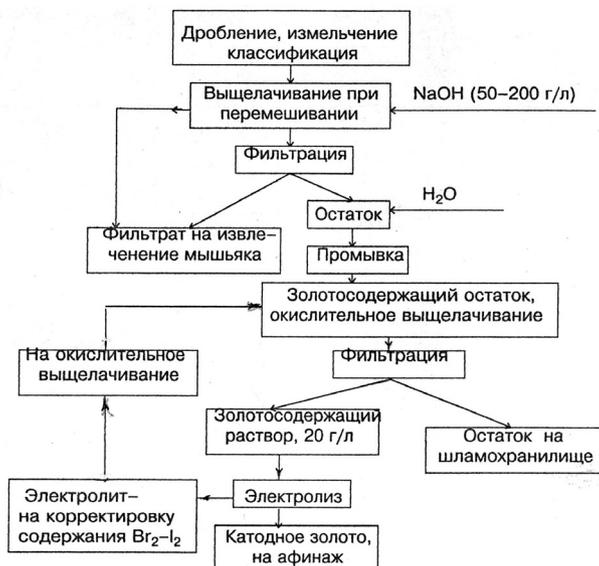


Рис. 6.33. Технологическая схема переработки золотосодержащих арсенипиритных концентратов Клиновского месторождения щелочным выщелачиванием и вскрытием золота с использованием межгаллидных соединений $I\text{Br}_2^-$.

ре 353 К. В процессе выщелачивания арсенипиритного концентрата протекали следующие реакции:



Извлечение мышьяка в щелочной раствор составляло 100 %. На рис. 6.34 показана зависимость извлечения сульфидной серы из арсенипиритного концентрата от концентрации едкого натра в растворе при $T : Ж = 1 : 3$ и температуре 353 К. С

экономической точки зрения оптимальной оказалась концентрация NaOH в растворе равная 50–100 г/л. Извлечение сульфидной серы в электролит для растворов NaOH 50 и 100г/л составляло 89.2 и 92.4 %. При увеличении концентрации NaOH до 150 и 200 г/л извлечение сульфидной серы достигало 99.1 и 100 %. Однако стопроцентное извлечение сульфидной серы при вскрытии золота необязательно.

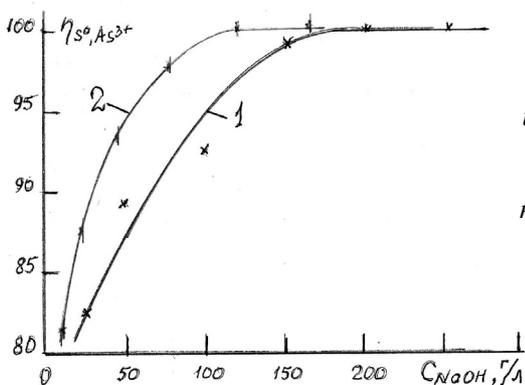


Рис. 6.34. Зависимость извлечения сульфидной серы из арсенопиритного концентрата от концентрации едкого натра в растворе при $T:Ж = 1:3$ и температуре 353 К.

Установлено, что для достижения 90 %-ного извлечения золота из руд и концентратов при цианировании или ином растворении (хлорировании, бромировании, иодировании и др.) достаточно вскрыть 30 % сульфидной серы руды или концентрата. Остатки от щелочного выщелачивания сульфидной серы и арсенопиритов, которые содержали золото и другие сопутствующие благородные металлы, отделяли фильтрованием, осадки трижды промывали водой и подвергали окислительному выщелачиванию золота раствором следующего состава (г/л): KBr — 100; KI — 100; I_2 — 36.7; Br_2 — 15; $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ — 15; $Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$ — 14.6; KOH — (–14 г/л) до pH=10. Золотосодержащий бромидно–иодидный раствор отделяли от твердой фазы (в основном остатки силикатов, циркона, ильменита, граната и др.) фильтрованием. Промывали трехкратным объемом воды; фильтрат и промывные воды объединяли, и золото извлекали цементацией металлическим

цинком. Извлечение золота из концентрата составило 97.1 % по отношению к исходному содержанию в концентрате (0.0743 % Au конечное, 0.07652 % мас. Au начальное содержание).

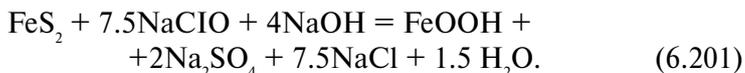
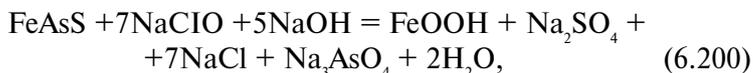
Из мышьяксодержащих щелочных растворов мышьяк удаляли традиционным методом – введением оксидов кальция и сульфатов железа(III). Соединения мышьяка в виде арсенатов железа(III) удаляли декантацией и фильтрацией. Для снижения растворимости арсенатов железа(III) кеки подвергали специальной обработке (см. гл. 5). После коррекции растворы повторно использовали для удаления мышьяка и сульфидной серы из руд и концентратов. Обеззолоченные бромид–иодидные растворы также использовали многократно для извлечения золота из остатков выщелачивания мышьяка и сульфидной серы.

Обнадеживающие результаты были получены нами при выщелачивании золота из остатков после щелочного вскрытия концентратов с помощью раствора тиомочевины – экологически чистого растворителя. Выщелачивание золота тиомочевинной $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ с концентрацией 20 г/л проводили при 37–40 °С в окислительной среде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 6 г/л в растворе серной кислоты (H_2SO_4 – 49 г/л) в течение часа при энергичном гидродинамическом перемешивании. Из полученных золото–содержащих растворов золото выделяли электролизом. Исследования показали, что извлечение золота из концентрата составило 95–96.3 %. Нам представляется, что рассмотренная технология может быть реализована в промышленном масштабе с малыми капиталовложениями.

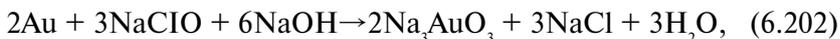
Метод выщелачивания золота тиомочевинной с добавкой окислителей предложен в работе [137]. В основе метода выщелачивания золота лежит обработка золотосодержащего сырья раствором тиомочевины с добавками ионов железа(III) и комплексообразующих с железом ди– и трикарбоксиловых кислот, H_3PO_4 или ее солей, тиоцианатов, фторидов, H_2SiF_6 или ее солей, ЭДТА и ее солей. Процесс выщелачивания проводят при температуре 10–90 °С, рН 0.5–4.5, концентрации Fe^{3+} 0.0025–0.1 М, тиомочевины 0.005–0.4 М и комплексообразующей добавки

0.01–1 М и значениях потенциала 0.390–0.500 В (н.в.э.). Извлечение золота превышало 90 %.

Авторы [138] предложили одностадийную технологию выщелачивания упорных арсенопиритных золотосодержащих руд, которая позволяет за 1 час извлечь 96.8 % Au. Окисление арсенопирита FeAsS и пирита FeS₂ проводили в щелочной среде гипохлоритом натрия при рН=13. При этом протекали следующие реакции:



Окисление золота протекало по уравнению

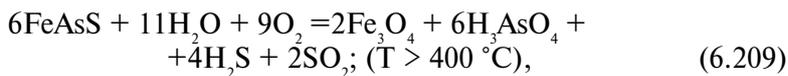
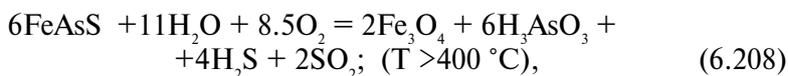
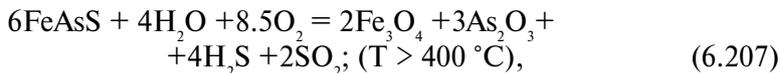
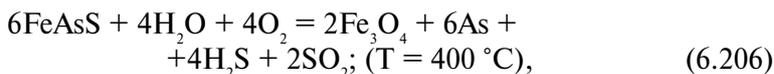
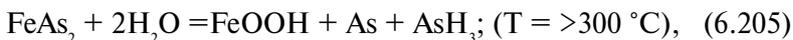
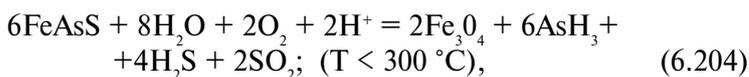
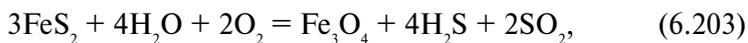


одновременно с окислением пирита и арсенопирита. В зависимости от рН растворе в результате гидролиза часть Na₃AuO₃ переходила в кислые соли – NaH₂AuO₃ или Na₂HAuO₃.

Метод термопарообработки. Метод термопарообработки применяют для повышения извлечения золота и других благородных металлов из упорных сульфидных и золото–мышьяковых концентратов при последующем цианировании огарка [4]. Этот метод более эффективен, чем обычный окислительный обжиг. Увеличение извлекаемости золота достигается из–за большей «обнаженности» золотин вследствие удаления с их поверхности пленок окислов легкоплавких компонентов концентрата и повышения степени разрушения кристаллической решетки сульфидов и арсенопиритов в процессе термопарообработки и их более полного удаления. При термопарообработке мышьяк возгоняется в виде ди– и трисульфидов, которые легко конденсируются в системе парагазоулавливания и при последующем нагревании до

130–140°C превращаются в нерастворимый в воде и неподвергающийся эрозии при смене климатических условий продукт.

Анализ показывает, что сульфидные минералы (мышьяковистый колчедан FeAs_2 , пирит FeS_2) и арсенопирит, который как было показано выше, представляет собой изоморфную смесь $\text{FeAs}_2 \cdot \text{FeS}_2$, а также сульфиды цветных металлов (ZnS , CuS , Cu_2S и др.) взаимодействуют с водяным паром по следующим реакциям:



Из уравнений видно, что с увеличением температуры и концентрации воды в паре происходит окисление мышьяка до As(III) и As(V) , образование мышьяковистой и мышьяковой

кислот, взаимодействие которых с сероводородом приводит к образованию сульфидов мышьяка. Выделяющиеся по реакциям (6.203), (6.204)–(6.210) сероводород и сернистый газ при охлаждении до 623 К (350 °С) взаимодействуют между собой по реакции



Продукты термopарообpаботки подвергают селективному разделению. Железо в виде магнетита удаляют магнитной сепарацией. Серу выделяют из газовой фазы в элементном виде, а мышьяк в виде сульфидов. Золото из продуктов передела извлекают цианированием по стандартной технологии. По [4] предварительная термообработка золото–мышьяковых концентратов не только повышает степень извлечение золота, но и полезна в экологическом аспекте, так как переводит мышьяк в нерастворимые соединения.

6.7. Технологии и экономические показатели переработки арсенопиритных золото– и серебросодержащих руд

Промышленное значение золотоносности восьми месторождений Украинского рудоносного щита было установлено в результате проведения геологоразведочных работ в Украине. Эти месторождения находятся в Волынской субпровинции, характеризующейся богатыми медно–сульфидными рудами, с сопутствующими благородными металлами, такими как золото, серебро, платина, палладий, осмий, родий; в Кировоградской, Приазовской и других субпровинциях с семью структурно–металлогеническими зонами; Западно–Ингулецко–Криворожской, Центрально–Приазовской и другими. Коренные месторождения золота в Закарпатье и на Украинском рудоносном щите охватывают всю гамму месторождений рудного и самородного россыпного золота: жильные кварцевые, кварцево–арсенопиритные, кварцево–пиритные, медно–сульфидные руды, золотоносные жилы и др.

В природе золото, как и платиноиды, встречается в основном в самородном виде. Однако, вследствие халькофильности

(особенно теллурофильности) золото, как и серебро, образует свои собственные минералы: кренерит $(\text{AuAg})\text{Te}_5$, сильванит AuAgTe_4 , костовит AuCuTe_4 , нагиагит $\text{PbAu}(\text{Te}, \text{Sb})_4\text{S}_{5-8}$, билибинскит $\text{Au}_3\text{Cu}_3(\text{Pb}, \text{Te})_5$, богдановит $\text{Au}_3(\text{Cu}, \text{Fe})_3(\text{Pb}, \text{Te})_3$, ютенбогардтит Ag_3AuS_2 , фишессерит Ag_3AuSe_2 , петцит Ag_3AuTe_2 , калаверит AgTe_2 , монтбрайт Ag_2Te_3 , ауристибит AuSb_2 , мальдонит Au_2Bi и др. Поэтому золото содержится в полиметаллических рудах (арсенопирите FeAsS , леллингите FeAs_2 , свинцово–цинковых сульфидных рудах, медных сульфидных рудах и др.) [1, 2]. Некоторые известные минералы золота и серебра на основе Cu , Te , Hg , S , Sb , As , Bi и др., приведены в табл. 6.7 [1, 2, 8].

Собственные минералы золота как индивидуальные образования встречаются редко, они сильно диспергированы и находятся в арсенопиритных и сульфидных полиметаллических рудах в виде тонких и сверхтонких вкраплений, ассоциаций. Последнее обстоятельство затрудняет их вскрытие и извлечение. Арсенопиритные руды содержат такие минералы мышьяка, как реальгар AsS и аурипигмент As_2S_3 . Золотосодержащие арсенопиритные руды называются упорными. Упорность арсенопиритных золотосодержащих руд объясняется большим расходом реагентов на выщелачивание золота из них. Так, тонкоизмельченные минералы мышьяка, меди, железа, сурьмы, никеля, свинца, кадмия интенсивно взаимодействуют с цианидами с образованием цианидных и роданистых комплексов, мышьяковистых и сурьмянистых соединений. Эти соединения связывают значительные количества цианида и других реагентов. Флотационные концентраты упорных арсенопиритных и сульфидных руд, содержащих тонкодисперсное золото, вскрываются с помощью окислительного обжига в печах кипящего слоя. Зависимость давления пара арсенопирита от температуры описывается уравнением

$$\lg p_{\text{FeAsS}} = (-6596/T) + 9.52. \quad (6.214)$$

Энтальпия и энтропия образования арсенопирита соответственно равны $\Delta H_{298}^0 = -136.5$ кДж/моль и $S_{298}^0 = 68.8$ Дж/(К·моль).

Таблица 6.7. Наиболее известные минералы золота и серебра, платины, палладия и платиноидов [1, 2, 8]

Минерал	Формула	Сингония	
1	2	3	4
Золото самородное	Au (Ag, Cu)	Кубическая	
Аурикуприл	Cu ₇ Au	Кубическая (?), ромбическая (?)	
Тетрааурикуприд	CuAu	Тетрагональная	
Богдановит	(Cu, Fe)(Au, Te, Pb) ₄	Кубическая	
Анойит	Au (Pb, Sb) ₂	Тетрагональная	
Амальгама золота	(Au, Ag)Hg–Au, Hg ₂	Кубическая	
Вейсганит	(Au, Ag) ₂ Hg ₃	Гексагональная	
Звягищевит	(Pd, Pt, Au) ₂ ((Pb, Sn)	Кубическая	
Безсмертновит	Au ₂ Cu (Te, Pb)	Ромбическая	
Билибинскит	Au ₂ Cu ₂ PbTe ₂	Кубическая (?)	
Мальдонит	Au ₂ Bi	Кубическая	
Петровскаит	AgAuS	Моноклиная	
Итенбогрдтит	Ag ₂ AuS ₃	Тетрагональная	
Кридлеит	Ag ₂ Au ₂ TeSb ₁₀ S ₁₀	Моноклиная	
Пенжинит	(Ag, Cu) ₂ Au(S, Se) ₄	Гексагональная	
Фишесерит	Ag ₂ AuSe ₂	Кубическая	
Петцит	Ag ₂ AuTe ₂	—«—	
Мутманит	(Ag, Au)Te	Ромбическая (?)	
Монтбрейит	(Au, Sb) ₂ (Te, Bi) ₃	Триклиная	
Нагиагит	AuPb ₂ (Te, Sb) ₄ S ₈₋₈	Тетрагональная (?)	
Костовит	CuAuTe ₂	Моноклиная	
Сильванит	(Au, Ag) ₂ Te ₂	—«—	
Кренерит	(Au, Ag)Te ₂	Ромбическая	
Калаверит	AuTe ₂	Моноклиная	
Ауростибит	AuSb ₂	Кубическая	
Аурантимонат	AuSbO ₃	(?)	
Симтит	(Ag ^I As ^{III})Se	Моноклиная	Au, Hg, Sb, Bi, Cu
Ксантоконит	(Ag, As ^{III})S ₃	Моноклиная	
Арсенополибазит	(Ag ₁₆ As ^{III} ₂)S ₁₁	Моноклиная	Cu, Sb
Матильдит	(AgBi ^{III})S ₃	Гексагональная	
Павонит	(AgBi ^{III})S ₂	Моноклиная	Cu, Pb
Богдановичит	(AgBi ^{III})Se ₂	Гексагональная	
Волинскит	(AgBi ^{III})Te ₂	Ромбическая	
Бромарчирит	AgBr	Кубическая	
Кутинаит	(AgCu ₂)As	Кубическая	Au
Лаффиттит	(AgHg ^I As ^{III})S ₃	Моноклиная	
Иодаргирит	AgI	Гексагональная	
Ленгенбахит	(AgPb ^I ₆ As ^{III} ₄)S ₁₃	Моноклиная	
Хатчит	(Ag ^I Te ^I Pb ^I As ^{III} ₂)S ₃	Триклиная	
Эмприссит	AgTe	Ромбическая	
Арсенотеллурид	Au(Ag, Pb)As ₂ Te ₂	Кубическая	Ag, Pb, Te
Рюстенбургит	Pt ₂ Sn	Кубическая	
Монгейт	PtTe ₂	Гексагональная	

1	2	3	4
Геверсит	PtSb ₃	Кубическая	
Нигелит	PtSn	Гексагональная	
Генкинит	Pt ₂ S ₃	Тетрагональная	
Штумпфлит	PtSb	Гексагональная	
Платарсит	Pt–PtAs ₃	Кубическая	
Инсизваит	PtBi ₃	Кубическая	
Масловит	PtBiTe	Кубическая	
Тетраферроплатина	PtFe	Тетрагональная	
Изоферроплатина	Pt ₂ Fe	Кубическая	
Туламенит	Pt ₂ FeCu	Тетрагональная	
Брэгит	Pt ^{II} S	Тетрагональная	
Палладоарсенит	Pd–PdAs	Моноклиная	
Арсенопалладинид	Pd ₂ As ₃	Триклиная	
Соболевскит	PdBi	Гексагональная	
Урванцевит	PdBi ₃	Моноклиная	
Палладовисмутарсенит	Pd ₂ Bi ₁₇ AsO ₈	Ромбическая	
Миченерит (содержит Pt)	PdBiTe		
Остербосит	Pd ^{II} ₃ Cu ^I ₄	Ромбическая	
Потарит	PdHg	Тетрагональная	
Маякит	PdNiAs	Гексагональная	
Гексастегибиопаникелит	PdNiSbTe	Гексагональная	
Звягинцевит (сод. Pt, Au, Sn)	Pd ₂ Pb	Кубическая	
Плюмбопалладинит	Pd ₂ Sb ₃	Гексагональная	
Высоцкит (сод. Ni, Pt)	Pd ^{II} S	Тетрагональная	
Стибиопалладинит	Pd ₂ Sb ₃	Гексагональная	
Тестиопалладит (сод. Bi)	PdSbTe	Кубическая	
Палладсеит	Pd ₂ Se ₁₃	Кубическая	
Паоловит	Pd ₂ Sn	Ромбическая	
Атокит (сод. Pt)	Pd ₂ Sn	Кубическая	
Котульскит (сод. Bi)	Pd ^{II} Te	Гексагональная	
Меренскит (сод. Pt, Bi)	PdTe ₂	Гексагональная	
Китконнит	Pd ₂ Te	Тригональная	
Теллурупалладинит	Pd ₂ Te ₃	Моноклиная	
Рутенарсенит	RuAs	Ромбическая	
Андуоит	RuAs ₃	Ромбическая	
Лаурит	Ru ^{II} S ₂	Кубическая	
Холлингвортит (сод. S)	RhAs ₃	Кубическая	
Иридрсенит	IrAs ₃	Моноклиная	
Ирарсит	Ir(As)S	Кубическая	
Oteite	OsAs ₃	Ромбическая	
Осарсит	Os(As)S	Моноклиная	
Эрлихманит	Os ^{IV} (S ₂)	Кубическая	

Изменение свободной энергии Гиббса и теплоемкости в интервале температур 818–1100 К описываются соответственно уравнениями

$$\Delta G_{298}^0 = 4.184(-23376 - 3.1 \lg T - 0.71.10 T - 0.36.10 T + 6.34 T, \quad (6.215)$$

$$C_p = 4.184(15.03 + 9.7.10 + 6.34 T). \quad (6.216)$$

Энтальпия и энтропия образования оксидов арсенидов мышьяка соответственно равны [3]: для As_2O_3 $\Delta H_{298}^0 = -653.77$ кДж/моль и $S_{298}^0 = 122.80$ Дж/(К·моль), а изменение свободной энергии Гиббса равно $\Delta G_{300}^0 = -577.4$ кДж/моль и $\Delta G_{500}^0 = -526.3$ кДж/моль. Для As_2O_5 $\Delta H_{298}^0 = -914.8$ кДж/моль и $S_{298}^0 = 105.5$ Дж/К·моль), а изменение свободной энергии Гиббса равно $\Delta G_{298}^0 = -771.6$ кДж/моль и $\Delta G_{500}^0 = -675.7$ кДж/моль. Зависимость теплоемкости триоксида мышьяка от температуры описывается уравнением [6.217]:

$$C_p = 4.1868(8.37 + 0.0486T). \quad (6.217)$$

Из анализа термодинамических свойств следует, что термохимические реакции разложения арсенопирита являются эндотермическими.

В арсенопиритных концентратах арсенопирит $FeAsS$ и пирит FeS_2 являются основными сульфидными минералами. Золото тесно взаимопрорастает в $FeAsS$ и FeS_2 . Поэтому традиционный цианидный процесс для извлечения золота непригоден. Мышьяк и его соединения являются чрезвычайно токсичными, обладают высокой летучестью даже при относительно невысоких температурах, а также легко меняют свое валентное состояние в процессе окислительно–восстановительных реакций. В связи с этим, технологические процессы переработки арсенопиритных золотосодержащих руд и концентратов должны исключать поступление мышьяка в рабочие помещения и окружающую среду. С другой стороны метод кучного выщелачивания (КВ) позволяет перерабатывать сотни тысяч тонн золотосодержащих руд и концентратов в краткие сроки. А если использовать непрерывное орошение сырья реагентами–растворителями, которое осуществляется в больших колоннах, то по нашему мнению, такое технологическое решение можно применить для выщелачивания золота и серебра из огарков арсенопиритных руд, содержащих, десятые

доли процента серы и мышьяка в виде малорастворимых соединений, таких как арсенаты железа (III) и пирит (FeS). Ряд технологических процессов используется для переработки арсенопиритных концентратов: одностадийный и двухстадийный окислительный обжиг, автоклавное окисление в водных растворах под давлением, бактериальное выщелачивание, сульфатизирующий обжиг, кислотное вскрытие и др [7–13].

6.8. Окислительный обжиг

Окислительный обжиг является наиболее широко распространенным процессом переработки арсенопиритных и сульфидных упорных руд и их концентратов. Объяснение этому следует искать в сложившейся инфраструктуре – обжиговые печи, пылеуловительные установки, электрофильтры, серно-кислотные заводы, утилизирующие отходящие газы (SO₂) и др. Окислительный обжиг широко применяется в России, Канаде, США, ЮАР, Казахстане и др.). Мышьяк и сера (а также их гомологи – селен, теллур) в виде оксидных соединений As₂O₃, As₄O₆, SO₂ удаляются в процессе окислительного обжига арсенопиритных золотосодержащих руд. Сульфиды железа превращаются в высокопористые оксиды железа. Растворы цианидов, активного хлора, брома, иода, тиомочевины и других реагентов, эффективно переводящие в раствор золото, которое содержится в обожженных концентратах, хорошо проникают в такие оксиды. Различают одностадийный и двухстадийный окислительный обжиг арсенопиритных концентратов и их руд. Степень извлечения золота зависит от условий обжига концентрата.

Окислительный обжиг арсенопирита целесообразно проводить при температуре, превышающей температуру инконгруэнтного плавления арсенопирита, равную 602 °С. При этом температура на подине печи составляет 680–700 °С, а в верхней части печи 950–1050 °С. В этих условиях 76 % мышьяка по отношению к исходному переходит в газовую фазу и улавливается в скруберах с водой. Причем, 24 % мышьяка остается в огарке в виде арсената железа. Последнее обсто-

тельность обусловлено тем, что существует зависимость между степенью извлечения мышьяка и высотой загрузки арсеничной руды в обжиговой печи. Удаление пара оксида мышьяка затрудняется при слишком высоком слое руды. Это приводит к образованию термически устойчивого ортоарсената железа. По этой причине более полное удаление мышьяка возможно лишь при обжиге арсенопирита в печах кипящего слоя (остаточное содержание в огарке равно 0.03–0.1 масс. %) [9]. Следует отметить, что печи кипящего слоя характеризуются высокой удельной производительностью, равной 14–27 т/(м²·сутки) при содержании мышьяка и серы в огарке на уровне 0.05–0.1 масс. %. Однако, использование высоких температур при обжиге арсенопиритных концентратов при наличии в них хлоридов приводит к потере около 6 % золота и 10 % серебра вследствие улетучивания их в виде хлоридов. Кроме того, в случае извлечения золота из огарка путем цианирования необходимо предварительно удалить из него мышьяк при сернокислотном выщелачивании. Последнее приводит к непроизводительным затратам. Извлечение золота и серебра в этом случае не превышает соответственно 75 и 79 % при выщелачивании тиомочевинной и 67 и 60 % при выщелачивании цианированием. Расход серной кислоты обычно составляет 250 кг/т огарка.

Следует отметить, что в настоящее время для выщелачивания золота из огарков и других видов золотосодержащих концентратов используют альтернативные реагенты–растворители: цианиды (без добавок и с добавками окислителей – H₂O₂, пербораты Na, Ca), тиомочевина, тиосульфат, реагент SCUT и др. Скорость растворения золота при выщелачивании хлором, бром–бромидными и иод–иодидными растворами на 1–2 порядка выше, чем при цианировании. Обычно выщелачиванию золота цианированием (тиомочевинной, тиосульфатом с окислителями Fe(III), O₂, O₃, H₂O₂ и др.) предшествует измельчение сырья. Выщелачивание проводят в емкостях с перемешиванием пульпы. Измельчение часто проводится в среде реагента–растворителя. В цикл измельчения для создания

защитной щелочной среды ($\text{pH} = 10\text{--}11$) при цианировании подают известь или едкий натр. Цианирование проводят в пачуках или баках в условиях интенсивной турбулизации пульпы при перемешивании. Время цианирования 12–50 час. Далее растворы осветляются отстаиванием и фильтрацией и обрабатываются цинковой пылью, которая цементирует золото, серебро, медь и другие более электроположительные металлы по отношению к цинку. Затраты на процесс фильтрации и цементации цинковой пылью составляют (цент/т) 12.43 и 6.13 соответственно. Всего затраты на эти два процесса составляют 18.56 цент/т [10].

Процессы цианирования с использованием активированных углей типа «уголь в пульпе» и ионообменных смол «смола в пульпе» используются на многих золотодобывающих предприятиях. Такие процессы обладают преимуществами перед традиционным выщелачиванием и цементацией цинковой пылью. Величина затрат d в первом случае несколько меньше и составляет (цент/т): стоимость смолы –1.74; реагента для корректировки величины pH – 3.24; эксплуатационные расходы –8.53; всего – 13.54 [10].

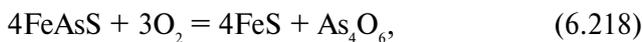
Низкое извлечение при одностадийном обжиге связано с оклюдированием золота и серебра огарком. Последнее обусловлено недоступностью реагентов к поверхности микрочастиц золота и серебра при выщелачивания тиомочевинной или цианированием. Микроскопические исследования огарка показали, что он состоит в основном из магнетита и гематита. Однако, необожженные частицы сфалерита также были обнаружены. Шарообразные гранулы пиротита (FeS), покрытые слоем магнетита (Fe_3O_4), также наблюдали. Гранулы имели высокую, низкую и среднюю пористость.

Интересные данные были получены при изучении минералогического состава и распределения золота в арсенопиритных рудах, содержащих (масс. %) As 15.0; S 10.1; SiO_2 13.3; Al_2O_3 14.4; Fe_2O_3 6.3; Au 12.08 г/т и Ag 1.0 г/т [11]. Исследования распределения золота в различных минералах показали, что 90 % золота приходится на сульфиды. Основным

носителем золота является пирит, который содержал золота 258,65 г/т. Причём, наиболее высокие содержания золота приходится на тонковкрапленный мышьяк, содержащий пирит крупностью менее 15 мкм. Содержание золота в нем повышается до 320.99 г/т. Было установлено с помощью сканирующего микроскопа, что золото не адсорбировано на поверхности пирита и не образует изоморфные замещения в его кристаллической решетке. Золото существует в форме субмикроскопических включений крупностью менее 0.2 мкм. Эти данные свидетельствуют, что гравитационные и флотационные процессы эффективны для обогащения арсенопиритных, пиритных и сульфидных золотосодержащих руд. Как показано в [12], при обогащении золотосодержащих руд для перевода золота, ассоциированного с сульфидами и арсенидами, в богатый вторичный гравиконоцентрат, необходимо сочетать гравитационное обогащение с флотационным. Такой концентрат легко перерабатывается в металлическое золото, которое является конечным продуктом технологического процесса.

При окислительном обжиге арсенопиритных руд Украинского рудоносного щита с целью удаления мышьяка следует применять двухстадийный окислительный процесс в модернизированных многосекционных печах кипящего слоя. На первой стадии для того, чтобы удалить основное содержание мышьяка, окислительный обжиг следует проводить в условиях недостатка кислорода в печах с дискретно повышающейся от секции к секции температурой (от 500 до 700 °С). Для примера на рис. 6.35 приведена технологическая схема двухстадийного процесса окислительного обжига арсенопирита с расходными коэффициентами реагентов и количествами получаемых продуктов по [13]. Двухстадийному обжигу подвергали арсенопиритный концентрат следующего состава (вес. %): Fe 40; S 41; As 12; Zn 0.8; Cu 0.08; Pb 0.7; Sb 0.12; нерастворимый остаток 4.8; влажность 7; содержание золота Au 26 г/т, и серебра Ag 35 г/т [13].

Следующие реакции являются основными на первой стадии двухстадийного окислительного обжига:

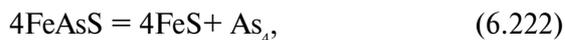


Обжиг проводится при недостатке кислорода и постепенно наращиваемых температурах 500; 550; 600; 650 °С. Пирротин (FeS) образуется по реакции (6.218), а магнетит (Fe₃O₄) – по реакциям (6.219) и (6.220). Причем на второй стадии магнетит Fe₃O₄ окисляется до пористого гематита Fe₂O₃



Двуокись серы (SO₂) и на первой, и на второй стадиях окислительного обжига непрерывно удаляется потоком воздуха из зоны реакции и после очистки от твердых частиц (пыли) поступает в сернокислотное производство (см. рис. 6.35).

При температурах, превышающих 600 °С, окислению арсенопирита предшествует его диссоциация



а конечный продукт – димеризованный триоксид мышьяка образуется по реакции



Зависимость давления пара As₄O₆ от температуры описывается уравнением

$$\lg p \text{ (мм рт.ст.)} = 7.16 - 3130/T. \quad (6.224)$$

Расчет по уравнению (6.224) показал, что давление паров As₄O₆ при 461; 500; 600 и 700 °С соответственно равно 760 мм рт.ст. (1 атм); 1291 (1.69 атм); 3755 (4.94 атм) и 8770 мм рт.ст. (11.54 атм). Поскольку As₄O₆ (газ) не реагирует с Fe₃O₄, то при

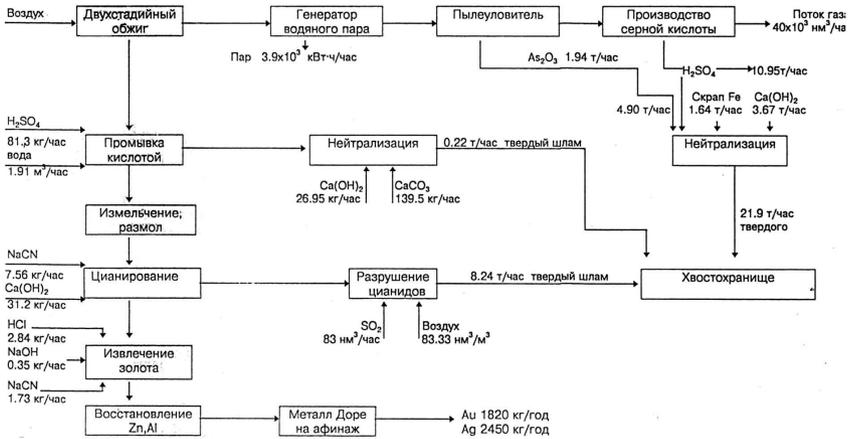


Рис. 6.35. Принципиальная техническая схема переработки арсенопиритного концентрата с двухстадийным окислительным обжигом (производительность установки 100 тыс. т. концентрата в год) [13].

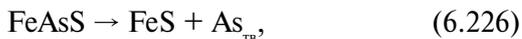
температуре ниже температуры плавления (461°C) конденсируется в виде твердой фазы триоксида мышьяка. Однако, триоксид мышьяка при наличии избытка мышьяка и температуре выше 600°C может окисляться до пентаоксида мышьяка



В зависимости от температуры и скорости отвода триоксида мышьяка из зоны реакции пентаоксид мышьяка может оставаться в огарке и вступать в реакции с оксидами железа. При этом образуются арсенаты двух- и трехвалентного железа $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ и FeAsO_4 . Арсенаты железа практически нелетучи и полностью остаются в огарке. Последнее создает экологические проблемы. Кроме того было установлено, что обжиг при высоких температурах оказывает вредное влияние на извлечение золота из арсенопиритных концентратов и руд. Извлечение золота и серебра из огарков после двухстадийного окислительного обжига арсенопиритных концентратов циани-

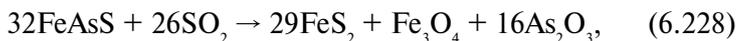
рованием составляет не более 70–75 %. Низкое извлечение золота и серебра в этом случае обусловлено тем, что при высокотемпературном окислительном обжиге протекают процессы рекристаллизации и спекания частиц оксидов. Эти процессы приводят к уменьшению пористости огарков. При окислительном обжиге арсенопиритных концентратов золото приобретает подвижность при 500 °С. В этом случае золото выходит на границы зерен арсенопирита. Скопления зерен золота образуются при высоких температурах обжига [14]. Поэтому срастание (слияние) микроскопических частиц золота приводит к увеличению извлечения золота.

По данным ИРГИРЕДМЕТА, извлечение мышьяка в возгоны составляет 84–85 %, содержание в огарке 1–1,5 %, а извлечение серы в газовую фазу составляет 90 % при двухстадийном обжиге арсенопирита. Извлечение золота 92 % было получено при цианировании огарков, содержащих после двухстадийного обжига 3.5–4.0 г/т золота [15]. Различие в извлечении золота, полученное в работах [13, 15], может быть обусловлено тем, что двухстадийный процесс окислительного обжига арсенопирита является тонким технологическим процессом. Он требует соблюдения оптимальных технологических параметров ведения процесса, таких как температура, концентрация кислорода в газовой фазе, гидродинамические условия массообмена. Кроме того, низкое извлечение золота и серебра при окислительном обжиге, чрезвычайная ядовитость соединений мышьяка, их потенциальная опасность для окружающей среды и нестабильность рынка триоксида мышьяка приводят к поиску альтернативных технологий переработки арсенопиритных концентратов. Поэтому предпринимаются попытки разработки новых экологически чистых технологий переработки арсенопиритных концентратов. Исследования по замене обжига арсенопиритных концентратов их пиролизом в инертной атмосфере при температуре выше 600°С были проведены в работе [16]. При этих условиях мышьяк и серу конденсировали и утилизировали в соответствии с реакциями:





В атмосфере SO_2 реакции пиролиза арсенопирита начинались при 450°C и завершались при 600°C



Образцы арсенопирита, которые были подвергнуты пиролизу в атмосфере SO_2 , показали более высокое извлечение золота при цианировании ($>90\%$). Кроме того, замена окислительного обжига пиролизом в атмосфере SO_2 привела к сокращению вредных выбросов в атмосферу.

Капитальные затраты на строительство золотодобывающего предприятия, использующего технологию окислительного обжига и перерабатывающего 100 тыс. тонн/год арсено-пиритных концентратов с содержанием золота 26 г/т, а серебра 35 г/т по одностадийному процессу, составляют 10.64 млн. долл. США, стоимость оборотных средств составляет 7.0 млн. долл. США/год. Стоимость получаемой продукции (1820 кг Au, 2450 кг Ag, 86000 тонн серной кислоты) составит 32 млн. долл. США/год (при цене золота 14.468 \$/г, серебра 0.2089 \$/г, серной кислоты 60 \$/т). Поэтому затраты на строительство золото-добывающего предприятия, перерабатывающего 100 тыс. тонн/год, например, тех же арсенопиритных руд в случае двухстадийного процесса окислительного обжига составят 9.88 млн. долл. США, стоимость оборотных средств 6.0 млн. долл. США/год, а стоимость продукции (1820 кг Au, 2450 кг Ag, 125000 тонн серной кислоты и 15.5 т триоксида мышьяка) составит 34.4 млн. долл. США/год. Окупаемость затрат при одностадийном окислительном обжиге обеспечивается за 6 месяцев 19 дней, а в случае двухстадийного обжига 5 месяцев 16 дней.

6.9. Автоклавное окисление арсенопирита

Автоклавное окисление арсенопирита в водных растворах при высоких температурах под давлением является новым

технологическим процессом. Автоклавное окисление арсенопиритов и сульфидов проводят при 200°C и давлении 2000 кПа (20.4 атм.). Принципиальная технологическая схема установки автоклавного выщелачивания арсенопиритного концентрата производительностью 100000 т концентрата в год приведена на рис. 6.36.

В производственном цикле установки используются следующие технологические процессы:

– подготовка исходного сырья и окисление его под давлением;

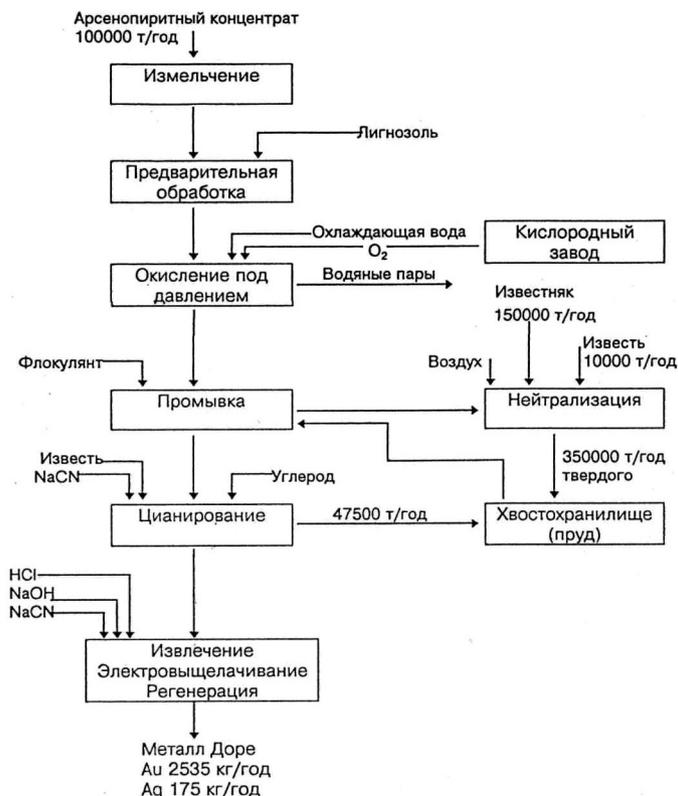
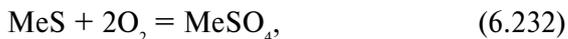


Рис. 6.36. Принципиальная технологическая схема автоклавного выщелачивания арсенопиритного концентрата (производительность установки 100 тыс.т. концентрата в год) [13].

- трехстадийная промывка твердой фазы;
- нейтрализация;
- цианирование;
- восстановление ионов золота;
- размещение остатков в шламохранилище.

Концентрат измельчают до 40 мкм и подвергают двухстадийному окислению: предварительной обработке чистым кислородом O_2 и кислым раствором при температуре 170–190 °С и давлении 2200 кПа (22.43 атм.), а на второй стадии обработке при температуре 100 °С и давлении 700 кПа (7.13 атм). На первой стадии окисление сульфидов заканчивается в течение 2–3 часов. На второй стадии предварительно обработанные мышьяк–сульфидные минералы доокисляются кислородом с помощью рециркуляции реагентов в автоклавах или трубчатых реакторах. Окончательное превращение многих компонентов упорных руд в растворимые сульфаты происходит в них. Следующие реакции являются основными при автоклавном выщелачивании при высоком давлении и температуре:



где $Me = Zn, Pb, Ni, Co, Si$ и др.

Далее, двухвалентное железо и трехвалентный мышьяк окисляются соответственно до трехвалентного и пятивалентного состояний. В результате протекания реакций гидролиза и твердофазного взаимодействия эти соединения переходят в нерастворимые соединения – арсенаты трехвалентного железа ($FeAsO_4$), гематит (Fe_2O_3), гетит ($FeOOH$), ярозит ($(Me_{0.5} \cdot Ag)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), основные сульфаты. Окисление сульфидов в автоклаве происходит на 99 %. Осаждение мышьяка в виде нерастворимых соединений происходит на 90 %. Оставшиеся в растворе 10 % соединений

пятивалентного мышьяка удаляются при обработке известковым молоком (известью). Продолжительность второй стадии окисления также составляет несколько часов.

При автоклавном выщелачивании золото «раскрывается» для реакций цианирования, обработки тиомочевинной, тиосульфатом и другими реагентами. Извлечение золота при цианировании составляет 98 %, а извлечение серебра – 5 %. Низкое извлечение серебра обусловлено тем, что серебро связано в ярозите. Для вскрытия серебра и его извлечения цианированием необходимо превратить ярозит в гидроксид железа и гипс путем обработки известью при 80–95 °С. В этом случае извлечение серебра при цианировании составляет 90 %. Расход 98 % кислорода при переработке 100 тыс т/год арсенопиритного концентрата составлял 400 т/сутки. Небольшой завод может обеспечить такое количество кислорода. Стоимость кислорода (60 %) и продуктов нейтрализации и обезвреживания стоков (25 %) являются основными статьями эксплуатационных затрат при автоклавной переработке арсенопиритных концентратов. Процессы автоклавного выщелачивания используются в Бразилии, США (штаты Юта, Невада), Папуа–Новая Гвинея и др. Капитальные затраты при автоклавном окислении 100 т/сутки арсенопиритных руд составляют 7.5 млн. долларов США, а эксплуатационные расходы – 43 млн. долларов США [17]. Процессы автоклавного выщелачивания используются также при переработке сульфидных золотосодержащих руд.

Капитальные затраты на строительство золотодобывающего предприятия, использующего технологию автоклавного окисления под давлением и перерабатывающего 100 тыс. тонн/год арсенопиритных руд с содержанием золота 26 г/т, а серебра 35 г/т составят 9.5 млн. долл. США, стоимость оборотных средств составит 11.4 млн. долл. США/год, а стоимость продукции (2535 кг Au, 175 кг Ag) составит 36.7 млн. долл. США/год (при вышеприведенных ценах золота и серебра). Затраты при автоклавном окислении арсенопиритных руд окупаются за 6 месяцев 25 дней.

6.10. Бактериальное окисление арсенопиритных концентратов

Бактериальное окисление арсенопиритных концентратов и руд – интенсивно развивающийся технологический процесс извлечения золота. При этом используют различные типы микроорганизмов: *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Thermosulfidooxidans*, *Aspergillus Niger*, *Aeromonas*, *Pseudomonas oryzihabitans*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens*, *Achromobacter* используются для окисления компонентов арсенопиритных и пиритных руд и концентратов. Новые типы бактерий адаптированы к золоту и арсенопиритным концентратам в Институте биокolloидной химии НАН Украины [18, 19]. Применение тех или иных бактерий для биовыщелачивания зависит от природы золотосодержащих руд и концентратов. Бактерии *Aspergillus Niger*, *Aeromonas Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans* используются при переработке арсенопиритных руд и концентратов [20].

В патенте США [21] предложен способ бактериального выщелачивания золота из руд, включающий в себя следующие операции:

- фотосинтез бактериальной культуры, способной синтезировать из азота (N) и углерода (C) цианидный анион (CN⁻);
- обработку руды этой культурой;
- биосорбцию образующегося при этом золото–цианидного иона Au(CN)₂.

В этом случае для осуществления процесса переработки руд используются две культуры: одна для синтеза CN, а другая для сорбции золота Au(CN). В качестве бактериальных культур рекомендованы: *Chlorella vulgaris*, *Cyanophora paradoxa*, *Cyanidium caldarium*, *Anacystis nidullans*.

Обычная биотехнологическая схема включает размол 80 %–тов концентрата до размера частиц минус 74 мкм и смешивание его с питательной средой, рециркуляцию раствора биовыщелачивания, извлечение кислоты перед подачей в три параллельные линии, каждая из которых содержит три биологических реактора в серии, и извлечение золота из биоостатка цианированием или с помощью выщелачивания

тиомочевиной (см. рис. 6.37). Каждый реактор содержит 30 % арсенопирита ($T : Ж = 1 : 3$). При 25 % усваивании подаваемого кислорода за время 80 час окисляется 75 % сульфидной серы. Реакции, описывающие бактериальное окисление арсено-

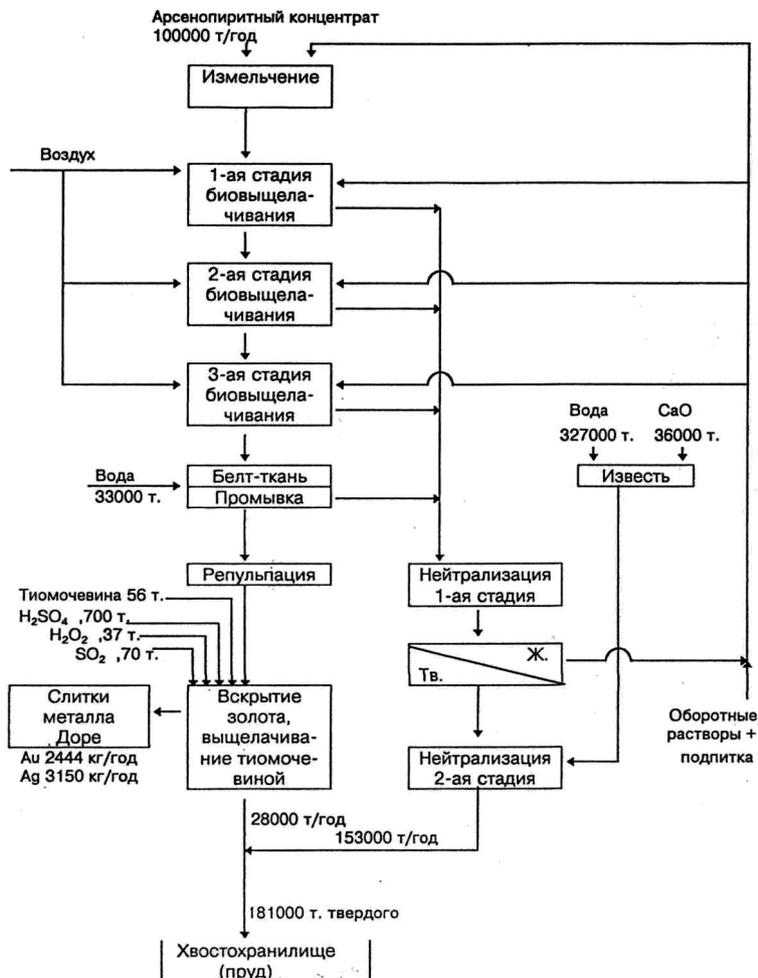


Рис. 6.37. Принципиальная технологическая схема переработки арсенопиритного концентрата бактериальным выщелачиванием [13].

пирита и пирита, подобны тем, которые протекают при автоклавном окислении при высоком давлении. При этом сульфидная сера окисляется до сульфатов, ион As^{3+} до AsO_4^{3-} , а $Fe_2(SO_4)_3$ непрерывно регенерируется и вступает в окислительные реакции с компонентами системы. Одновременно протекающий гидролиз приводит к осаждению гидроксидов железа, арсенатов железа, ярозита и др. Окислительный бактериальный процесс разрушает кристаллическую решетку сульфидов и освобождает золото, которое затем может быть выщелочено. В процессе биовыщелачивания контролируют увеличение содержания железа и концентрации мышьяка, а величину pH поддерживают на уровне 1.2. Технологические параметры бактериального окисления арсенопиритов следующие: pH 1.1–1.5; температура 30–40 °С; плотность пульпы – 10–30 % твердого; время проведения процесса 40–60 час.

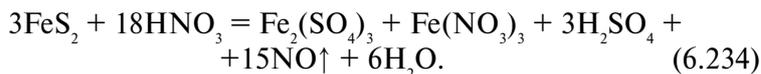
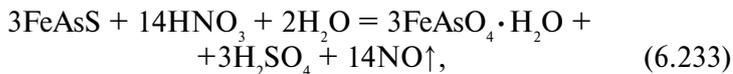
Остаток твердой фазы циркулируют или подвергают выщелачиванию с помощью тиомочевины. Бактериальное окисление арсенопиритных концентратов приводит к обогащению остатков золотом. Поэтому извлечение золота в раствор при последующем цианировании составляет 95–97 %. По данным [22] извлечение золота при бактериальном выщелачивании арсенопиритного концентрата возрастает до 89.1 % по сравнению с 34.5 при обычном выщелачивании, а из пиритного до 77 % по сравнению с 47 %. Извлечение золота при биовыщелачивании арсенопиритных концентратов, содержащих 120 г/т золота, 29 % серы и 8 % мышьяка, составляет 95 % [23].

Капитальные затраты при создании производства с производительностью по переработке 100 т/сут бактериальным окислением арсенопиритных и сульфидных руд составляют 3.8 млн. долларов США, а эксплуатационные – 43 млн. US \$ [17]. Извлечение даже 90 % золота обеспечивает окупаемость расходов на организацию промышленного производства золота за 3 года при бактериальном выщелачивании флотационного концентрата, содержащего золота 1.2 г/т. Автор работы [17] полагает, что в 2000 г. биологическим путем будет извлекаться золота на сумму, превышающую 5 млрд. долларов.

При строительстве золотодобывающего предприятия, использующего технологию бактериального окисления и перерабатывающих 100 тыс. тонн/год арсенопиритных концентратов с содержанием золота 26 г/т, а серебра 35 г/т капитальные затраты составят 3.8 млн. долл. США, стоимость оборотных средств составит 9.0 млн. долл. США/год, а стоимость продукции (2444 кг Au, 3150 кг Ag) составит 36 млн. долл. США/год (при вышеприведенных ценах золота и серебра) [13]. Окупаемость затрат при бактериальном окислении арсенопиритных руд составит 4 месяца 8 дней. Процессы бактериального выщелачивания освоены на многих предприятиях ЮАР, Австралии, США, Бразилии и др.

6.11. Кислотное вскрытие арсенопиритных концентратов и другие методы

Азотнокислое вскрытие и сульфатизирующий обжиг, широко используемые в металлургии цветных металлов находят применение в металлургии переработки золото– и серебро-содержащих арсенопиритных и сульфидных концентратов. В основе азотнокислого вскрытия арсенопиритных и пиритных концентратов лежат следующие реакции:



В этом процессе азотная кислота является носителем кислорода. Как это видно из уравнений (6.233) и (6.234), NO выделяется при окислении арсенопирита и пирита в пульпе в газовую фазу. В присутствии кислорода в газовой фазе NO легко окисляется до NO₂. Поэтому составной частью процесса азотнокислого вскрытия золотосодержащих концентратов является улавливание в скрубере NO и NO₂ и возвращение их для регенерации азотной кислоты HNO₃ и повторного использования в «голову» процесса для выщелачивания.

Процесс проводится при атмосферном давлении и температуре 90 °С в течение 1–2 часов, для удаления образующейся элементной серы горячая пульпа обрабатывается известью. Далее окисленный шлам отделяется фильтрованием, нейтрализуется, подвергается цианированию или плавится. Извлечение золота по этой технологии составляет около 95 %.

В процессе ARSENO для выщелачивания арсенопирита используется азотистая кислота. Ее образование в реакционной системе поддерживается за счет избыточного давления NO и кислорода [23]. В этом случае процесс выщелачивания длится при 80 °С и давлении кислорода 5 атм только 15 мин. При этом процессы гидролиза и осаждения не успевают развиться и соединения железа, мышьяка и SO – ионы остаются в растворе. Последнее приводит к уменьшению массы осадка и к увеличению извлечения серебра, поскольку ярозиты не успевают образоваться и выпасть в осадок. Извлечение золота при цианировании, как было показано, составляет 90 %. При сочетании же с бактериальным выщелачиванием извлечение возрастает до 95 %.

В работе [26] для вскрытия сульфидного сырья также рекомендовано процесс кислотно–кислородного окисления проводить в водном растворе азотной кислоты. Образующаяся при этом азотистая кислота интенсивно поглощает кислород, регенерируя HNO₃. Вследствие этого в системе создается разрежение на уровне 50–100 Па. Это позволяет при контроле количества поступающего кислорода избегать газообразных выбросов в атмосферу. Расход кислорода при окислении сульфидов в «мягких условиях» (t = 40–80 °С, [HNO₃] = 20–100 г/дм³) близок к стехиометрическому, необходимому для окисления, сульфидов. При цианировании кеков извлечение золота составило 93.6–94.5 %, а серебра 86.4–90.4 %. Этот принцип может быть использован также для выщелачивания арсенопиритных концентратов.

Сульфатизирующий обжиг арсенопиритных концентратов проводится в печах кипящего слоя, освоенных свинцово–цинковой промышленностью. Теплотворная способность

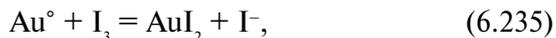
шихты определяется сульфидной серой и мышьяком арсенопирита, окисляемых кислородом. Химизм реакций при сульфатизирующем обжиге различных концентратов и природа образующихся продуктов (оксиды, сульфаты или их определенные соотношения в конечном продукте) зависят от условий обжига. Особенностью окислительного обжига в печах кипящего слоя является высокая производительность, достигающая 125–200 т/сут. Капитальные затраты при строительстве «под ключ» предприятия, перерабатывающего 100 т/сут. золото- и серебросодержащего арсенопиритного концентрата сульфатирующим обжигом, составляют 4.9 млн. долл. США, а эксплуатационные расходы составляют 56 млн. долл. США [17].

Заслуживает внимания и вакуум-термический метод удаления мышьяка и серы из золотосодержащих арсенопиритных концентратов [27]. При вакуум-термической обработке гравитационных и флотационных концентратов 99 % отгонка мышьяка из фракции – 0.63 мм происходила при температуре 600–650 °С и остаточном давлении 1.33–6.67 кПа в течение 15 мин. Из фракции +0.63 мм мышьяк возгонялся при 700 °С за 30 мин при 98.6 %. Конденсат представлял собой смесь сульфидов мышьяка и содержал 66–67 % As и 31–32 % S. Огарки содержали 0.2–0.7 % As. Они по своей структуре пригодны для извлечения золота известными методами. Причем рекомендуется переплавлять конденсат в стеклообразные блоки, удобные для хранения и использования для получения металлического или белого (As_2O_3) мышьяка.

Химико-флотационный метод переработки упорных золото-серебряных концентратов предложен в работе [28]. В этом случае арсенопиритный концентрат измельчали до крупности <40 мкм и растворяли в растворе щелочи определенной концентрации в условиях интенсивного перемешивания с последующей флотацией полученной пульпы в пенный продукт. Часть неразложившихся сульфидов и арсенидов доизмельчали и направляли на цианирование с получением золота по классической технологии.

6.12. Подземное выщелачивание

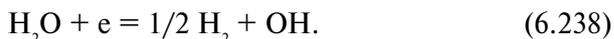
Известны преимущества подземного выщелачивания пористых золотосодержащих руд неглубокого залегания перед открытыми разработками. Одно из преимуществ подземного выщелачивания руд заключается в отсутствии вскрышных работ, выполняемых экскаваторами, которые наносят ущерб экологии [29, 30]. На рис. 6.38 схематически показано устройство завода, использующего для добычи золота процесс подземного выщелачивания золотосодержащей руды иодид–иодидными растворами. В основе процесса подземного выщелачивания золота из руд лежит химическая реакция



протекающая в рабочем растворе при контакте его с рудой под землей. Извлечение золота из рабочего иодид–иодидного раствора и его регенерацию осуществляют в мембранных двух секционных многоэлектродных электролизерах. Извлечение золота из рабочего раствора осуществляют в катодном пространстве мембранного электролизера по электрохимической реакции



которой сопутствуют побочные реакции



Регенерацию рабочего иодид–иодидного раствора осуществляют в анодной секции мембранного электролизера по следующим реакциям:





На рис. 6.38 показаны поперечный разрез и три из семи скважин рудного поля (позиция 1). Насыщенный золотом рабочий раствор с помощью насосов поступает по скважине 3 в емкость—сборник 4. Из сборника 4 раствор самотеком поступает в катодное пространство мембранного электролизера, где золото осаждается на объемных катодах 6 по реакции (6.236). Далее раствор поступает в анодное пространство 7, в котором протекают реакции (6.239) и (6.240). Элементный иод из емкости 9 растворяют в воде, содержащей иодид-ионы (I^-) по реакции (6.241) в миксере 8 для компенсации потерь иода. Раствор возвращается из анодного пространства 7 мембранного электролизера по скважине 2 в рудное поле 1 для выщелачивания золота после электрохимического окисления иодид-ионов (I^-) до триодид (I_3^-)-ионов. Следовательно, техноло-

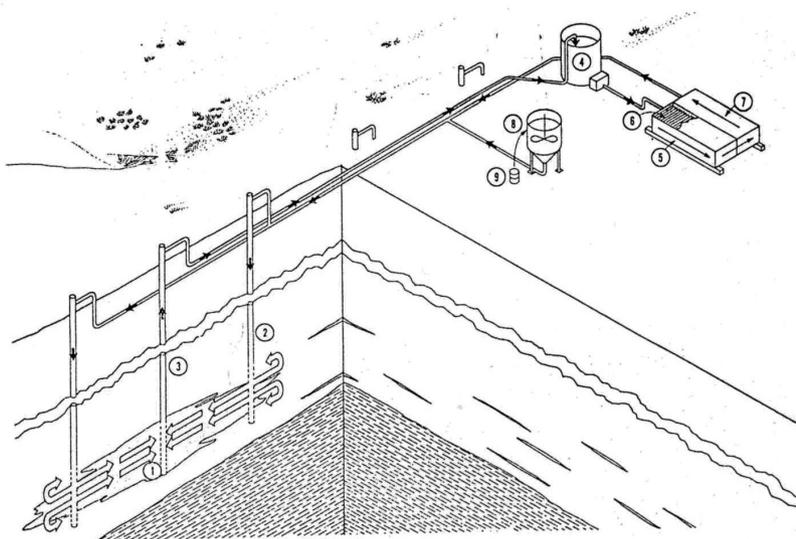


Рис. 6.38. Принципиальная иллюстративная схема подземного выщелачивания золотосодержащих руд иодид-иодидными растворами [29].

гический цикл является замкнутым. На рис. 6.38 не показан подвижный электрический генератор, насосная система, система водообеспечения и др.

Исследования и расчеты показывают, что при строительстве гипотетического завода, использующего при подземном выщелачивании бедных золотосодержащих руд такие экологически «чистые» реагенты—растворители, как иодид—иодидные [29] и бромид—бромидные растворы [30], себестоимость золота при общих капитальных затратах 5 млн. 462.5 тыс. долл. при производстве 6.0 тонн золота/год составит лишь 3.72 \$ США/г Au [30]. В качестве экологически чистых растворителей золота могут быть использованы и другие галогениды и их производные [31—37], а также тиомочевина [38—42].

6.13. Экологическая опасность

Соединения мышьяка, содержащиеся в арсенопиритных золотосодержащих рудах и продуктах их передела особенно в трехвалентной форме, являются токсичными и экологически опасными. Концентрация мышьяка в природных водах составляет 0.01—0.07 мг/л. Концентрация мышьяка в природных водах США составляет 0.065 мг/л. из—за широкого применения мышьяка в качестве ядохимиката в сельском и лесном хозяйстве, а также в деревообрабатывающей промышленности. Содержание мышьяка в сточных водах металлургических производств колеблется от 634.0 мг/л (стоки гидрометаллургического цеха оловянного производства) до 0.15—0.22 мг/л (стоки свинцово—цинковых заводов) [43].

Неорганические и органические соединения мышьяка оказывают местное раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки. Мышьяк проникает в организм через дыхательные пути, кожу и пищеварительный тракт. Токсическое действие мышьяка проявляется при попадании мышьяка в организм человека и любого животного вследствие растройства окислительных процессов в тканях организма из—за инактивации окислительных ферментов, нарушения функционирования желудочно—кишечного тракта. Наблюдается также нарушение сенсорной и моторных функций перифери-

ческой нервной системы. Мышьяк отлагается в печени, почках, селезенке, мышцах, костях и считается канцерогенным для человека. Наивысшее содержание мышьяка в условиях его длительного попадания в организм человека наблюдается в волосах, ногтях, коже. Мышьяк медленно выделяется из организма почками, печенью, через кишечник, молочные и кожные железы.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) мышьяка в питьевой воде, установленная Всемирной Организацией Здравоохранения, равна 0.05 мг/л. Это же значение ПДК мышьяка принято в США, Англии, Франции, КНР и Японии. Такое же значение ПДК установлено для водных объектов бытового назначения. В сточных водах Англии и США ПДК мышьяка составляет не более 1 мг/л, а в Японии – 0.5 мг/л.

Высокие требования предъявляются к предельно допустимой среднесуточной концентрации элементного мышьяка и его соединений (ПДКсс) в воздухе населенных пунктов – 0.003 мг/м³ (класс опасности 2). Допустимая концентрация мышьяка на рабочем месте не должна превышать 0,03 мг/л. Летальная доза мышьяка составляет 50 мг [44].

Поэтому при промышленной переработке золото-содержащих арсенопиритных руд и концентратов, продуктов передела, содержащих мышьяк и его соединения, при разработке технологий получения продуктов на основе соединений мышьяка (оксиды мышьяка, арсенаты и др.), при проведении исследований с использованием соединений мышьяка необходимо уделять особое внимание технике безопасности. Технологическое оборудование производства золотосодержащих арсенопиритных концентратов, а именно, печи кипящего слоя, реакторы, электрофильтры и другие устройства для очистки рабочих газовых потоков от газообразных и твердых соединений мышьяка, должны иметь гарантированную герметичность, надежность, высокую степень автоматизации, механизации и контроля. Обжиговые печи, аппараты должны работать под разрежением. Полностью герметизированные и автоматизированные пневматические

электрические и механические аппараты должны применяться для расфасовки белого мышьяка. Особое внимание должно уделяться технологическому оборудованию, которое может быть источником зарождения пылевых частиц в технологическом процессе, поступающих в окружающую среду, а также вентиляции и обмена воздуха в помещениях и на рабочих местах, очистке отходящих газов, сточных и шахтных вод от мышьяка.

В зависимости от природы очищаемой воды и необходимой глубины залегания мышьяка и сопутствующих примесей могут быть использованы кальций – гидроксидный, кальций – фосфатный, ферро – гидроксидный, ферро – тиосульфатный и ферро – сульфидный гидроксидные методы. Все методы за исключением, кальций – гидроксидного метода, позволяют удалять мышьяк и сопутствующие примеси до концентраций, регламентируемых санитарными нормами. В отходах водоочистки – шламах мышьяк находится в связанной форме и устойчив к воздействию внешней среды. Поэтому шламы водоочистки в зависимости от применяемого способа могут храниться в различных типах хранилищах – в хранилищах с глиняной гидроизоляцией или гидроизолированных бетонных хранилищах. Перспективна также переработка шламов с извлечением мышьяка в товарную продукцию и созданием безотходной технологии.

Легкообогащаемые золотосодержащие руды (окремненные и известковые осадочные породы, гидротермальные породы, кварциты, кварцево–пириты, песчаные доломиты, сланцы кварцевых и вулканических пород) перерабатываются с помощью гравитационных и флотационных методов обогащения. Руды такого же, типа, но с низким содержанием золота (0.7–1.8 г/т), перерабатываются методом кучного выщелачивания. Этот метод состоит в следующем. Сотни тысяч тонн измельченной до кусков < 19 мм руды, проницаемой для реагента–растворителя, располагаются на наклонной бетонной площадке гидроизолированной от грунтовых вод с помощью полихлорвиниловой футеровки. Руда укладывается навалом в

кучу – штабель высотой 5–12 м и протяженностью 100–1500 м. Она непрерывно орошается раствором реагента–растворителя (обычно цианидным раствором). рН раствора 10–10.5 регулируется добавками CaCO_3 , а концентрация ионов CN^- регулируется с помощью NaCN до $\text{C} = 200$ частей на млн. Расход NaCN составляет 0.33 кг/т. Общая площадь куч составляет 150–200 тыс. м². Обогащенный золотом цианидный раствор направляется в пруд–отстойник по желобу. Осаждение металлов из полученного раствора осуществляется на активированном угле или цинковой пыли.

Перспективным направлением развития золотодобывающей промышленности является вовлечение в промышленное производство принципов подземного выщелачивания для извлечения золота [29, 30].

Интенсивно развиваемым направлением в мировой золотодобывающей промышленности является использование для добычи золота упорных арсенопиритных руд. Считается, что в будущем упорные арсенопиритные руды станут основным источником сырья для золотодобывающей промышленности [51].

Из изложенного следует, что упорные золотосодержащие арсенопиритные, пиритные и сульфидные руды и концентраты перерабатываются по сложным комбинированным технологиям, которые включают процессы предварительного окисления при обжиге, процессы автоклавного выщелачивания, бактериального (микробиологического) окисления, кислотного вскрытия (HNO_3 , H_2SO_4). Из-за того, что большое количество триоксида мышьяка и двуокиси серы выделяется в атмосферу при обжиге пиритных и арсенопиритных золотосодержащих руд, в работе [16] было предложено заменить обжиг пиролизом в инертной среде (см. раздел 2). При этом количество выбросов As_2O_3 и SO_2 в атмосферу значительно сокращается.

Мы рассмотрели технологии одностадийного и двухстадийного окислительного обжига арсенопиритных концентратов, автоклавного окисления концентратов под давлением и бактериального окисления. Анализ капитальных

затрат, оборотных средств и стоимости продукции, получаемой за календарный год предприятием, перерабатывающем 100 тыс. т/год арсенопиритного концентрата и использующего вышеприведенные технологии, показал, что окупаемость затрат составляет соответственно 6 мес. 19 дней для одностадийного и 5 мес. 16 дней для двухстадийного окислительного обжига, 6 мес. 25 дней для автоклавного окисления под давлением и 4 мес. 8 дней для бактериального окисления. Получаемые из арсенопиритных концентратов при двухстадийном окислительном обжиге огарки с малым содержанием серы и мышьяка ($< 0.1\%$), могут также перерабатываться методом кучного выщелачивания в колоннах больших размеров.

Высокая прибыль характерна для многих предприятий золотодобывающей промышленности за рубежом. Так, фирма Bond International Gold сообщила [52] о рекордной добыче золота, равной 43 т и рекордной прибыли, равной 70 млн. долл. только за первый квартал 1990 г.

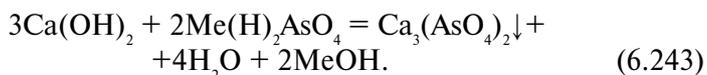
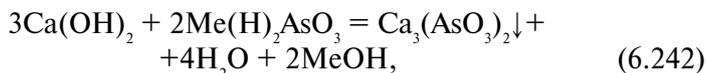
Новые технологии и новые мировые программы интенсивно разрабатываются в мире. В мире постоянно идет поиск новых современных экологически безопасных технологических процессов переработки золотосодержащих руд. Техническую политику в золотодобывающей промышленности многих стран определяет консорциум Metals Economic Group [52]. Этот консорциум определяет также величину капитальных затрат и перспективы развития всех 130 мировых программ золотодобычи, на которые выделено 6 млрд. 600 млн. долл США [52]. Расчет показывает, что на одну программу приходится примерно 52 млн. долл. Такая сумма капитальных затрат достаточна для строительства самого совершенного высокопроизводительного золотодобывающего предприятия, использующего последние достижения науки и техники. Капитальные затраты и эксплуатационные расходы (млн. долл. США) при переработке 100 тонн/сутки золотосодержащей руды составляют в случае сульфатизирующего обжига 4.9 и 56,0 в случае автоклавного окисления под давлением 7.5 и 43 и при

бактериальном окислении 3.8 и 43. Капитальные затраты при переработке 100 тыс. тонн арсенопиритного концентрата в год составляют только 10.64 млн. долл. США при одностадийном окислительном обжиге и 9.88 млн. долл. США при двухстадийном обжиге. Эти данные показывают, что технология бактериального окисления является экономически наиболее рентабельной, а окислительный обжиг является наиболее производительным процессом. Сочетание именно этих двух технологий является перспективным при отработке технологических схем переработки рудного золотосодержащего сырья Украины. При этом может быть использован богатый мировой опыт, накопленный при переработке руд с более низким содержанием золота (0.7–3.5 г/т), чем содержат золотоносные руды Украины.

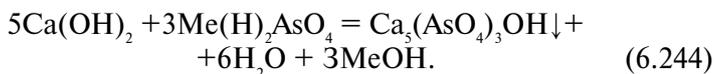
Соединения мышьяка, содержащиеся в сточных водах металлургических производств и в шахтных водах любого происхождения, в том числе при добыче благородных металлов, экологически опасны, обычно концентрация мышьяка в природных водах составляет 0.01–0.07 мг/л. Предельно допустимая концентрация мышьяка в природных и сбросных водах металлургических производств составляет 0.050 мг/дм³ [1]. В последние годы в природных водах из-за широкого применения мышьяка в качестве ядохимикатов в сельском, лесном хозяйстве, сбросе сточных вод металлургических и химических предприятий в реки и водоемы концентрация мышьяка достигает 0.065 мг/л [1]. В сточных водах металлургических производств содержание мышьяка колеблется от 0.15 до 3000 и более мг/дм³ [2]. Стоки свинцово-цинковых заводов содержат 0.1–0.22 мг/дм³, а стоки гидрометаллургического цеха оловянного производства – 634.0 мг/дм³. При комплексной переработке свинецсодержащих пылей, образующихся при производстве свинца шахтной плавкой или методом КИВЦЕТ–ЦС, мышьяк выводится из гидрометаллургического цикла получения кадмия, селена, теллура, редких рассеянных элементов – индия, таллия в виде арсената кальция [3, 4]. Методология гидрохимической и сорбционной очистки

электролитов рассмотрена нами в работе [3]. Для очистки кислых сточных вод от мышьяка рекомендован пиролюзитный метод [5, 6], ферро–гидрохимический [7, 8] и ферро–сульфидный методы [9, 10]. Краткий анализ основных достижений при очистке сточных и шахтных вод от соединений мышьяка различными методами и разработка новых эффективных технологических приемов, обеспечивают удаление мышьяка из вод, содержащих от 0.010 до 1.0 г As/дм³ и более, до санитарных норм [3–10].

При удалении мышьяка из сточных вод в виде арсената(V) кальция и арсенита(III) кальция сточные воды нейтрализуют известковым молоком. При этом трехвалентный и пятивалентный мышьяк выпадают в осадок по следующим реакциям:



При избытке известкового молока может протекать реакция



с образованием гидроксоарсената(V) кальция. Концентрацию арсенат– и арсенит–ионов, находящихся в равновесии с осадком арсенатов, гидроарсенатов и арсенитов кальция можно рассчитать из значений произведений растворимости

$$L_p = |\text{Ca}^{2+}|^3 |\text{AsO}_3^{3-}|^2; \quad (6.245)$$

$$L_p = |\text{Ca}^{2+}|^3 |\text{AsO}_4^{3-}|^2; \quad (6.246)$$

$$L_p = |\text{Ca}^{2+}|^3 |\text{AsO}_4^{3-}|^2 |\text{OH}^-|. \quad (6.247)$$

В настоящее время известно лишь произведение растворимости арсената кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, равное $6.8 \cdot 10^{19}$. Рассчитанная растворимость мышьяка в воде, исходя из этого значения L_p по уравнению

$$S = m+n \sqrt[m+n]{L_p/m^m \cdot n^n} = \sqrt[5]{L_p/(3^3 \cdot 2^2)} \quad (6.248)$$

где $m = 3$, $n = 2$ – стехиометрические коэффициенты, оказалась равной $9.1 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2/\text{дм}^3$, что отвечает растворимости 0.362 г/дм³ арсената кальция или 0.13636 г/дм³ мышьяка. Экспериментальное значение растворимости арсената (V) кальция в воде близко к этому значению и равно 135 мг/дм³ при 25 °С [11]. Нами изучалась зависимость растворимости арсената кальция в воде от рН. Методика эксперимента заключалась в следующем. В модельную сточную воду, содержащую 0.500 г As/дм³ при рН = 5.3, вводили известковое молоко при контроле изменения рН до 7.5. Образующуюся пульпу перемешивали путем барботажом воздухом в течение 30 мин до установления постоянного значения рН. Для очищенных вод промышленных предприятий, предназначенных для оборотного водоснабжения, рН не должен выходить за пределы 6.5–8.5. После установления рН = 7.0–7.5 осадок удаляли из раствора фильтрованием и в растворе определяли равновесное содержание мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии. Сущность методики определения мышьяка заключалась в предварительном электроконцентрировании мышьяка на золотом электроде и последующем снятии анодной вольтамперограммы – рабочего сигнала – в переменноточковом режиме. Инверсионно–вольтамперометрическая методика позволяла определять мышьяк в диапазоне молярных концентраций мышьяка $5 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ с погрешностью определения $S_r = 5$ –23 %. Для проведения анализа применяли: полярограф универсальный ПУ–1 (Гомельское ПО «Измеритель») с трехэлектродной электрохимической ячейкой емкостью 25 см³; самопишущий прибор ЛКД–4; весы лабораторные с классом точности 2; электронагревательные

приборы; кислоты — азотную, серную, лимонную, аскорбиновую; гидроксид натрия; калий хлористый; гидразин серноокислый; оксид мышьяка для приготовления стандартных растворов (марки ОСЧ); спирт этиловый; аргон. Стандартный раствор мышьяка(III) готовили растворением As_2O_3 в 15 моль/дм³ NaOH/ Стандартные растворы с содержанием $4.85 \cdot 10^{-3}$; $4.85 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-7}$ моль As/дм³ готовили разбавлением исходного [11–12].

Для проведения анализа пробу воды объемом 100 см³ помещали в кварцевую чашку и упаривали в присутствии 0.5 см³ H₂SO₄ (плотность 1.84 г/см³) и 0.5 см³ HNO₃ почти досуха. К сухому остатку добавляли 1–2 см³ бидистиллированной воды, несколько кристаллов серноокислого гидразина и нагревали раствор в течение 10 мин. при температуре ~50 °С для восстановления мышьяка (V) в электроактивную форму — мышьяк(III) ($As(V) + 2e \rightarrow As(III)$). К подготовленной пробе приливали фоновый раствор — 0.1 моль/дм³ KCl до объема 10 см³, в который предварительно введены добавки аскорбиновой и лимонной кислот 0.04 и 0.02 г соответственно. Полученный раствор помещали в электролитическую ячейку, продували высокочистым аргонном в течение 10 мин и проводили электроконцентрирование (накопление) мышьяка на золотом электроде при потенциале — 0.4 В (отн. хлорид—серебрян.электрода) в течение 10 мин. Затем снимали анодную вольтамперограмму со скоростью 50 мВ/сек. Анодный пик наблюдается в данном электролите в области потенциалов +0.14 — +0.30 В. Для получения достоверных результатов проводили трехкратные измерения пробы. Затем вводили добавку стандартного раствора мышьяка (III), объемом 0.05–0.5 см³. Цикл накопления—растворения с добавкой стандартного раствора также повторяли трижды. При расчетах концентрации мышьяка в пробе учитывали поправку холостого опыта. Концентрацию мышьяка — C_x (моль/дм³) рассчитывали по формуле

$$C_x = (C_D/h_o - h_x) \cdot (V_1/V_2), \quad (6.249)$$

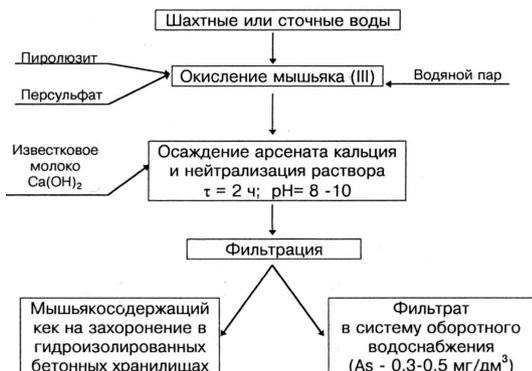
где h — высота пика в мм, индексы “х” и “D” относятся к искомой концентрации и стандартной добавке; V_1 , и V_2 — соответственно объем пробы в ячейке и общий объем раствора в см³. За конечный результат принимали среднее значение из 3–х параллельных определений при их хорошей сходимости.

В результате проведенных исследований установлено, что растворимость арсената зависит от pH и для pH 4.0; 5.0; 6.0; 7.0; 8.0 и 8.2 соответственно равна (в числителе г/дм³, в знаменателе моль/дм³): 61.0/0.8142; 13.18/0.1759; 2.897/0.0387; 0.631/0.00842; 0.135/0.00180 и 0.10/0.001335. Обработка экспериментальных данных выявила следующую зависимость растворимости арсената кальция от pH раствора

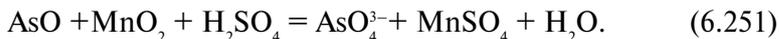
$$\lg S_{As} = 4.45 - 0.6646 - \text{pH}, \text{ (г/дм}^3\text{)} \quad (6.250)$$

Растворимость арсената(III) кальция (арсенита кальция) в воде при 25 °С по данным [11] значительно отличается от вышеприведенной величины 0.135 – 0.136 г/дм³ и равна 0.900 г/дм³. Рассчитанное нами L_p из значения растворимости $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ $S = 0.90 \text{ г/дм}^3 / 11 / (2.46 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})$ оказалось равным $8.98 \cdot 10^{-14}$. Это значение примерно на 5 порядков превышает принятое в справочной литературе значение L_p , равное $6.8 \cdot 10^{-19}$. Приведенные значения растворимости арсенатов и арсенитов кальция (в том числе и при пересчете на элементный мышьяк) значительно превышают, регламентируемые предельные концентрации (ПДК = 0.050 мг/дм³) мышьяка в воде в 2700 и 18000 раз соответственно. Следовательно, арсенит мышьяка более растворим в воде по сравнению с арсенатом [12–14]. Поэтому при очистке вод от соединений мышьяка кальций — гидролитическим методом необходимо трехвалентный мышьяк окислять в пятивалентный. В производственной практике окисление мышьяка(III) в мышьяк(V) осуществляют с помощью пиролюзита. Технологическая схема извлечения мышьяка из сточных вод металлургических производств приведена на рис. 6.39.

Окисление трехвалентного мышьяка пиролюзитом в кислых сточных водах проводят при температуре 80 °С по реакции:



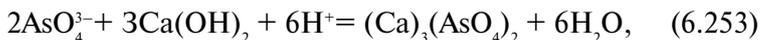
*Рис. 6.39.
Принципиальная технологическая схема очистки шахтных и сточных вод от мышьяка кальций–гидрохимическим методом.*



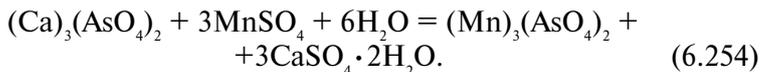
Трехвалентный мышьяк в нейтральных шахтных и сточных водах можно окислить персульфатом



Осаждение арсената кальция известковым молоком протекает по реакции:



Поскольку при окислении трехвалентного мышьяка пиролизитом образуется двухвалентный марганец, произведение растворимости арсената которого (см. таблицу 6.8; $L_p = 1.9 \cdot 10^{-29}$ [12, 14]) значительно меньше L_p арсената кальция ($L_p = 6.8 \cdot 10^{-19}$), то в системе осадок $(\text{Ca})_3(\text{AsO}_4)_2$ раствор сульфата марганца(II) устанавливается обменное равновесие



с константой равновесия $K = 2.8 \cdot 10^{-9}$. При очистке сточных вод наблюдается также нейтрализация избыточной кислоты.

Приведенные данные свидетельствуют, что осадки арсенатов кальция и других металлов обладают значительной раство-

Таблица 6.8. Произведения растворимости (Lp), pH осаждения при S_{\min} , растворимость арсенатов металлов ($S^{\text{ам}}$, моль/дм³) и мышьяка ($S^{\text{м}}$, г As/дм³) в воде и коэффициенты экологической толерантности (K)

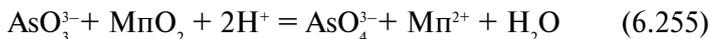
Арсенат	pH _{min}	Lp	Растворимость		K=ПДК/S
			моль/дм ³	г As/дм ³	
Cd ₃ (AsO ₄) ₂	5.4	2.2·10 ⁻³³	1.15·10 ⁻⁷	1.72·10 ⁻⁶	2.90
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	8.2	6.8·10 ⁻¹⁹	9.1·10 ⁻⁵	0.135	3.7·10 ⁻⁴
Co ₃ (AsO ₄) ₂	5.25	7.6·10 ⁻²⁹	9.35·10 ⁻⁷	1.14·10 ⁻⁴	0.44
CoAsO ₄	5.62	2.46·10 ⁻²¹	4.96·10 ⁻¹¹	3.71·10 ⁻⁹	1.35·10 ⁻⁴
CrAsO ₄	7.71	7.2·10 ⁻²¹	8.44·10 ⁻¹¹	6.32·10 ⁻⁹	7.91·10 ⁻³
Co ₃ (AsO ₄) ₂	6.16	7.6·10 ⁻³⁶	3.71·10 ⁻⁸	5.56·10 ⁻⁶	8.99
FeAsO ₄	6.55	5.8·10 ⁻²¹	7.60·10 ⁻¹¹	5.69·10 ⁻⁹	8.79·10 ⁻³
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	8.24	2.1·10 ⁻²⁰	4.55·10 ⁻⁵	6.82·10 ⁻³	7.33·10 ⁻³
Mn ₃ (AsO ₄) ₂	8.96	1.9·10 ⁻²⁹	7.06·10 ⁻⁷	1.06·10 ⁻⁴	0.472
Ni ₃ (AsO ₄) ₂	8.98	3.1·10 ⁻²⁶	3.10·10 ⁻⁶	4.64·10 ⁻⁴	0.108
Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4.8	4.1·10 ⁻³⁶	3.28·10 ⁻⁷	4.91·10 ⁻⁶	10.18
Sr ₃ (AsO ₄) ₂	8	1.3·10 ⁻¹⁸	1.04·10 ⁻⁴	1.56·10 ⁻²	1.56·10 ⁻²
UO ₂ HAsO ₄		3.2·10 ⁻¹¹	3.17·10 ⁻⁴	2.38·10 ⁻²	2.10·10 ⁻³
UO ₂ NaAsO ₄		1.3·10 ⁻²²	5.06·10 ⁻⁸	7.39·10 ⁻⁶	6.59
Zn ₃ (AsO ₄) ₂	8.71	1.3·10 ⁻²⁷	1.64·10 ⁻⁶	5.45·10 ⁻⁴	0.204

римость в воде. Поэтому на практике, чтобы исключить воздействие мышьяка на окружающую среду, арсенаты кальция с сопутствующими примесями других металлов складировать в специальных нефилтрующих гидроизолированных бетонных хранилищах.

6.14. Пирролизитный метод

Известны два варианта пирролизитного метода очистки сточных вод от мышьяка: для очистки а) концентрированных (3–15 г/дм³) и б) слабokonцентрированных (0.1–3.0 г/дм³) по

мышьяку сточных вод. В основе пиролюзитного метода очистки концентрированных по мышьяку кислых сточных вод лежит реакция окисления мышьяка(III) тонкоизмельченным пиролюзитом (78–80 % MnO_2) в пятивалентное состояние



и реакция осаждения слаборастворимого арсената марганца при нейтрализации раствора известковым молоком



Рассчитанная по уравнению (6.248) минимальная растворимость арсената марганца наблюдается при $pH = 5.4$ и равна $7.06 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ или 3.125 г As/дм³ (0.3125 мг/дм³). Зависимость растворимости арсената марганца от pH описывается уравнением

$$\lg S_{As} = 3.6 - 0.852 pH, \quad (\text{г/дм}^3). \quad (6.256)$$

Данные о растворимости $Mn_3(AsO_4)_2$ в воде показывают, что растворимость арсената марганца в 6.25 раз превышает ПДК (0.050 мг/дм³). В реальных условиях очистки сточных вод по данным [6] содержание мышьяка составило примерно в два раза большую величину — 0.6 мг/дм³. Для доочистки вод до санитарных норм, а также для очистки сточных вод с малым содержанием мышьяка, сочетают окисление мышьяка до пятивалентного состояния в колоннах, заполненных пиролюзитом, с реакцией осаждения труднорастворимого соединения — гидроксилapatита $Ca_5(PO_4)_3OH$ (при молярном отношении $Ca : P = 2.1 : 2.5$), образующего твердые растворы с пятивалентным мышьяком $(OH)(H_2O)AsO_4^{3-} - Ca_5(PO_4)_3OH$ [6]. Образованию твердого раствора, как показано в [15], предшествует адсорбция соосаждаемого иона — в нашем случае арсенат — иона. При регенерации пиролюзита 10 % серной кислотой с поверхности пиролюзита удаляется шламовая

оболочка и десорбируются ионы металлов—примесей и, как следствие регенерации, обновляется поверхность, обладающая окислительными свойствами. Из сернокислых промывных растворов, богатых мышьяком, мышьяк осаждают известковым молоком в присутствии фосфат—ионов при вышеприведенном соотношении компонентов. В процессе старения, образующегося кальций— фосфатного осадка типа гидроксилapatита в маточном растворе в течение двух недель при $pH > 7$ и концентрации ионов кальция 0.2 г/дм^3 содержание мышьяка в растворе не превышает ПДК = 0.050 мг/дм^3 [2]. Пиролюзитный метод удаляет из сточных вод не только мышьяк, но и другие токсичные металлы—примеси Pb, Cd, Cu и др. Мышьяк-содержащие кальций—фосфатные осадки типа гидроксилapatита хоронят в простейших могильниках.

6.15. Ферро-гидрохимический метод

Эффективность очистки сточных вод возрастает в присутствии других сопутствующих примесей (Si, Pb, Fe, Cr, Zn). В таблице 6.7 приведены определенные нами величины произведений растворимости (L_p) арсенатов хрома(III), кобальта(III), значения L_p арсенатов металлов по [12—14] и рассчитанные нами величины их растворимости в воде. Для некоторых металлов на рис. 6.40 показана зависимость растворимости мышьяка в воде от величины pH при контакте арсенатов металлов с водой.

Видно, что наименьшей растворимостью в воде (г As/дм^3) при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ обладает мышьяк из арсенатов меди (II) $5.56 \cdot 10^{-6}$, железа (III) $5.69 \cdot 10^{-9}$ и хрома (III) $6.32 \cdot 10^{-9}$. Расчет показал, что растворимость в воде (моль/дм^3) арсе—натов меди(II), железа (III) и хрома (III) соответственно равна $3.71 \cdot 10^{-6}$, $7.6 \cdot 10^{-11}$ и $8.44 \cdot 10^{-11}$. В таблице для определения экологической опасности арсенатов металлов, которые могут присутствовать в сточных, шахтных водах и шламах, приведен предложенный нами коэффициент экологической толерантности (лат. *tolerantia* — терпение) $K = \text{ПДК}/S^{\text{ам}}$. Арсенаты металлов $\text{Me}_m(\text{AsO}_4)_n$ (где m, n — стехиометрические числа компонентов: $m < 3$; $n < 2$) следует разделить на две группы. Арсенаты первой группы проявляют

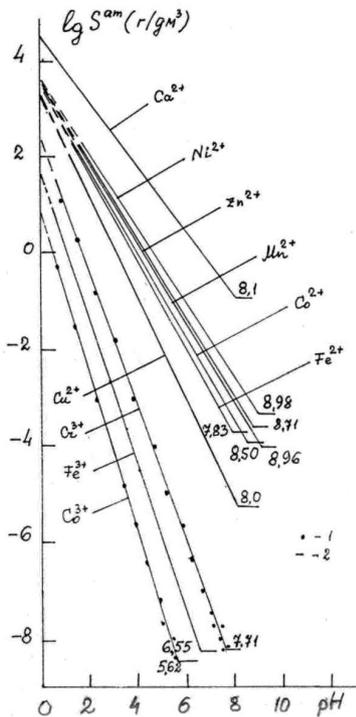


Рис. 6.40. Зависимость логарифма растворимости мышьяка арсенатов железа(III), кобальта(III), хрома(III), меди(II), железа(II), кобальта(II), марганца(II), цинка(II), никеля(II), и кальция(II) в воде от pH осаждения.

растворимость (ионов мышьяка) в воде, меньшую ПДК и в связи с этим значения $K > 1$ (K арсенатов $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{UO}_2\text{NaAsO}_4 > \text{Cd}$), а для арсенатов второй группы величина растворимости мышьяка арсенатов металлов больше ПДК — значения $K < 1$ (K арсенатов $\text{Ca} < \text{UO}_2\text{HAsO}_4 < \text{Mg} < \text{Sr} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Mn}$). Следовательно, при введении в очищаемые растворы ионов металлов первой группы (особенно $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$) эффективность очистки растворов от мышьяка будет выше. Особенно эффективно введение ионов железа(III), которые взаимодействуют с арсенат-ионами по реакции



с образованием труднорастворимого в водной среде осадка арсената железа(III). Несколько меньшую растворимость в воде

имеет арсенат хрома(III) и кобальта(III). Поэтому при их совместном присутствии в воде или любом водном растворе, как показал эксперимент, наблюдается соосаждение ионов как хрома(III), так и кобальта(III) с арсенатом железа(III) [4].

Растворимость арсенатов железа(III), хрома(III) и других металлов в воде зависит от рН раствора. Как показали наши исследования, зависимости растворимости арсенатов железа(III) и хрома(III) от рН описываются уравнениями:

$$\text{для железа(III) } \lg S_{\text{As}} = 1.699 - 1.5163 \text{ рН, (г/дм}^3\text{),} \quad (6.258)$$

$$\text{для хрома(III) } \lg S_{\text{As}} = 2.410 - 1.3928 \text{ рН, (г/дм}^3\text{).} \quad (6.259)$$

Расчет по уравнению (6.258) показывает, что минимальная растворимость мышьяка из арсената железа(III), равная $S_{\text{min}} = 5.69 \cdot 10^{-9}$ г As/дм³, теоретически должна наблюдаться при рН = 6.55. Растворимость, на порядок меньшая ПДК мышьяка ($5 \cdot 10^{-5}$ г/дм³) в воде при контакте арсената железа(III) с водой (равная $5 \cdot 10^{-6}$ г/дм³) должна наблюдаться при рН = 4.61. Расчетная минимальная растворимость мышьяка из арсената хрома(III), равная $6.32 \cdot 10^{-9}$ г As/дм³, которая должна наблюдаться при рН_{min} = 7.71, хорошо согласуется со значением, рассчитанным из произведения растворимости (см. табл. 6.8). В этом случае растворимость мышьяка из арсената хрома(III), на порядок меньшая ПДК ($5 \cdot 10^{-6}$ г/дм³) должна наблюдаться при рН = 5.54.

Эти данные согласуются с экспериментальными данными, показавшими, что при введении в шахтные и сточные воды, содержащие мышьяк(V), ионов железа(III) наблюдается образование осадка арсената железа(III) и соосаждение ионов тяжелых металлов — хрома(III), кобальта(III), меди(II), железа(II), кадмия(II) и др. Из таблицы 6.8 видно, что коэффициент экологической толерантности К больше единицы также для арсенатов кадмия (К = 2.90), натриевой соли урана (К = 6.59), меди (К = 8.99) и свинца (К = 10.18). При наличии ионов этих металлов в воде или водных растворах эффективность очистки от мышьяка будет возрастать, так как в

присутствии в водах или при введении в воды ионов железа(III) ионы со значением $K > 1$ будут соосаждаться с макрокомпонентом – в данном случае с железом(III).

Анализ данных таблицы показывает, что ионы второй группы – Ni^{+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} имеют значение $K < 1$. Поэтому введение ионов металлов второй группы в шахтные и сточные воды не приведет к повышению эффективности очистки вод от мышьяка.

Анализ данных таблицы 6.8 о значениях рН осаждения арсенатов железа(III),(II), кобальта(III),(II), хрома(III), цинка(II), никеля(II) и других показывает, что арсенаты ионов металлов(III) и двухвалентных ионов металлов (II) образуются при более высоких значениях рН раствора по сравнению с рН осаждения гидроксидов. Особенно наглядно этот вывод подтверждается данными рис.3, построенного нами, на котором приведена зависимость $pH - pH_{гидр}^{ам}$, где $pH_{мин}^{ам}$ – минимальное значение рН осаждения арсенатов, а $pH_{гидр} - pH_{мин}^{ам}$ осаждения гидроксидов металлов. Значения $pH_{мин}^{ам}$ определены нами для Fe (III), Cr (III), Co (III) и рассчитаны для других ионов. Величины $pH_{мин}^{ам}$ осаждения гидроксидов металлов ($pH_{гидр}$) приведены по данным [3, 16, 17]. Данные рис. 6.41 показывают, что существует определенная зависимость между $pH_{мин}^{ам} - pH_{гидр}$ которая позволяет по значению $pH_{гидр}$ определить величину $pH_{мин}^{ам}$.

Возможность удаления мышьяка из шахтных и сточных вод при введении солей железа(III) была подтверждена прямыми экспериментами. Однако было обнаружено, что глубокое удаление твердой фазы арсенатов из очищаемой от мышьяка воды сложно из-за пептизации и солюбилизации осадков арсенатов. Этим объясняется наблюдаемое в работе [2] среднее значение содержания мышьяка в очищенных стоках, равное 0.60 мг/дм^3 , что в 12 раз превышает ПДК.

С увеличением рН растворимость арсената железа, как и других арсенатов, резко возрастает. Например, по данным [18] при $pH = 8.8$ растворимость мышьяка из арсената железа в воде составляет 260 мг/дм . На рис. 6.41 сопоставлены наши результаты исследований и литературные данные [19] по

содержанию мышьяка в воде (кривые 2, 3) при осаждении арсенита железа(III) и арсената железа(III) (кривые 1, 5) при различных экспериментальных условиях (рН, температура). Значения ПДК по мышьяку показаны в виде пунктирной прямой (кривая 4). Видно, что полнота осаждения арсенита и арсената железа(III) зависит как от рН, так и от температуры. Арсенит железа(III) обладает более высокой растворимостью в воде по сравнению с арсенатом. Полнота осаждения арсенита железа(III) зависит от соотношения компонентов. При соотношении в растворе $As(III) : Fe(III) = 1:2$ и $pH = 7.9 - 9.9$ извлечение в осадок мышьяка составляет 99.9 %. Минимальная остаточная концентрация $As(III)$ в растворе приходится на значение $pH = 9$ и составляет 0.002 г/дм^3 ($lgS = -2.699$, см. рис. 6.42).

Данные, представленные на рис. 6.41 (кривая 3), показывают зависимость концентрации ионов $As(V)$, устанавливающейся в водной фазе через три часа после смешения компонентов при $50^\circ C$ (соотношение $As(V) : Fe(III) = 1 : 3$) для осаждения арсената железа(III) от рН водного раствора. В этом случае минимальная концентрация ионов $As(V)$, равная $7.6 \cdot 10^6 \text{ г/дм}^3$, наблюдается при $pH=7.5$ ($lgS = -5.12$, см. рис. 6.41).

Лучшие результаты были получены при осаждении арсенатов железа при введении в водную фазу на заключительном этапе сорбента «Аэросил» – Кремнезем TS–100, обладающего высокой удельной поверхностью, равной $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпным весом – 150 г/л . Сорбент специально обрабатывали 15 % раствором трихлорида железа. При введении в раствор с солюбилизированным и пептизированным осадком арсената железа(III) при $pH = 8$ сорбента «Аэросил» в количестве $0.5-1.0 \text{ г/л}$ концентрация мышьяка в растворе снижалась примерно на три – пять порядков и составляла по данным инверсионной вольтамперометрии $(3-5) \cdot 10^8 \text{ г/л}$. Это значение концентрации мышьяка близко к значению, рассчитанному из произведения растворимости $5.9 \cdot 10^9 \text{ г/л}$ (см. табл. 6.8). В случае удаления пептизированного и солюбилизированного осадка арсената железа из водного раствора с помощью сорбента

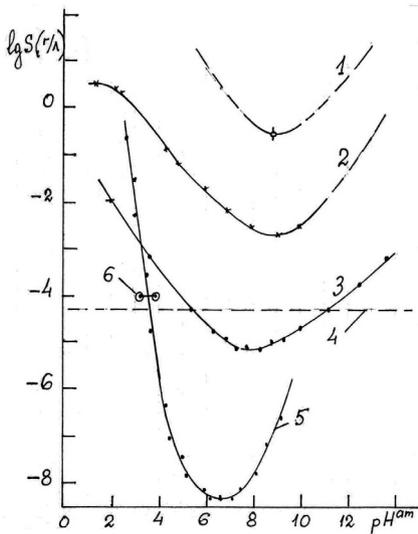


Рис. 6.41. Зависимость логарифма растворимости мышьяка и арсената железа(III) в воде от pH.

1 — данные [18]; 2 — данные [19]; 3 — содержание мышьяка в воде при осаждении арсената железа(III) при температуре 50 °С; 4 — значение ПДК мышьяка(V) в воде; 5 — кривая осаждения арсената железа(III) с последующей сорбцией пептизированной арсената железа; 6 — данные [19].

значение растворимости мышьяка из арсената железа(III) в воде, равное $1 \cdot 10^4$ г/дм³ при pH = 3.11–3.92 (см. кривую 6 на рис. 6.41) по данным работы [19], хорошо согласуется с ходом кривой осаждения арсената железа (кривая 5, рис. 6.41), полученной нами, при соотношении As(V) : Fe(III) = 1 : 3.

Схема очистки шахтных и сточных вод приведена на рис. 6.42. В основе схемы очистки шахтных и сточных вод лежит корректировка соотношения As(Y) : Fe(III) = 1 : 3, окисление (а затем доокисление) трехвалентного мышьяка пиролюзитом (или персульфатом) до пятивалентного состояния, двухстадийное осаждение арсената железа(III) с добавлением на заключительном этапе активированного сорбента “Аэросил” (Кремнезем TS–100).

Эксперименты показали, что только при организации многостадийного (многоступенчатого) процесса дробного осаждения арсената железа(III) с обязательным последовательным контактом шахтной воды или сточных вод с активированным сорбентом (после каждой стадии) можно достигнуть теоретического содержания мышьяка в растворе, которое для трехвалентных железа, кобальта и хрома

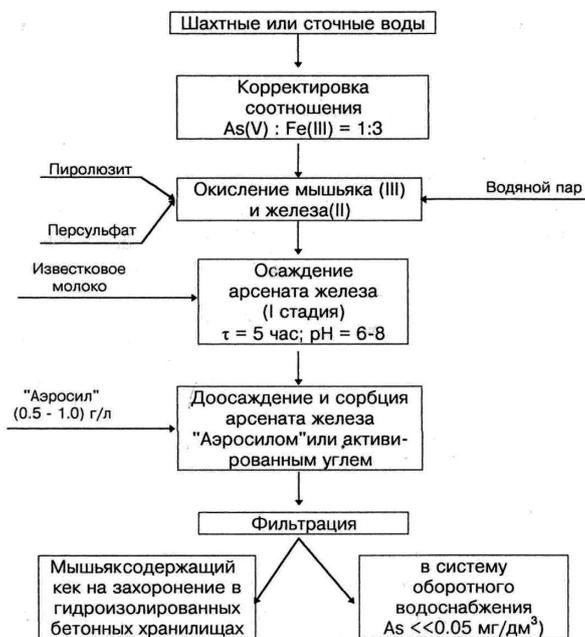


Рис. 6.42. Принципиальная схема очистки шахтных и сточных вод от мышьяка ферро—гидрохимическим методом.

чрезвычайно мало (см. табл.1) – на несколько порядков меньше санитарной нормы ($\ll 5.10^5$ г/дм³).

Анализ данных таблицы 1 и рис. 2 показывает, что растворимость мышьяка в воде при контакте с водой арсенатов Ni, Zn, Mn, Co, Fe²⁺ примерно на четыре порядка превышает растворимость арсенатов трехвалентных железа и хрома. В связи с этим при гетерофазном (неоднородном) осаждении арсенатов металлов(II) и арсенатов(III), не находящихся в термодинамическом равновесии, концентрация ионов мышьяка в растворе всегда будет превышать ПДК (санитарную норму). Поэтому, как правило, шламы водоочистки, образованные арсенатами железа(III) с гетерофазно соосажденными металлами второй группы, содержат мышьяк в водорастворимом состоянии и являются экологически опасными. Именно арсенаты металлов второй группы не позволяют добиться содержания

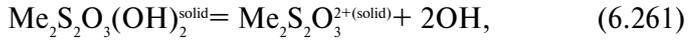
мышьяка в воде ниже санитарной нормы ($< 5 \cdot 10^{-5}$ г/дм³). Для уменьшения доли водорастворимых арсенатов металлов второй группы при осаждении арсенатов молярное отношение ионов железа(III) к мышьяку должно быть не ниже 3 : 1. Если нет данных о фазовом составе шламов, указывающих на отсутствие арсенатов металлов второй группы в шламе, долговременно хранить такие шламы как и кальций–арсенатные шламы допустимо только в гидроизолированных бетонных хранилищах. Воды же после очистки ферро–гидрохимическим методом содержат мышьяка $\ll 0.05$ мг/дм³ и направляются в систему общего водопользования.

Ферро-сульфидный гидрохимический метод. Ферро–сульфидный метод широко используется для очистки сточных и оборотных вод металлургических производств от мышьяка [7–10]. Этот метод может быть успешно применен и для очистки шахтных вод. Известны две точки зрения на механизм извлечения мышьяка сульфидом железа из водных растворов и очищаемых вод: а) извлечение мышьяка из раствора происходит в результате сорбции или ионного обмена соединений мышьяка с ионогенными группами (OH^-) на окисленной поверхности сульфида железа и б) образование твердых растворов сульфидов мышьяка(III) и железа(III) в процессе образования и формирования сульфидного осадка и его поверхности.

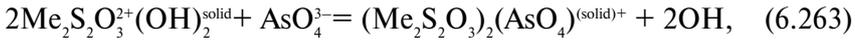
Сорбционный ферро-сульфидный метод. В основе процесса очистки лежат окислительные реакции сульфидных минералов в водных растворах, реакции осаждения и соосаждения примесей мышьяка с сульфидным коллектором а также сорбционные явления на его поверхности. Сульфидная сера, входящая в состав гидрофильных сульфидных минералов, вступает в окислительно–восстановительную реакцию на границе раздела фаз сульфид ($\text{Me}^{m+} \text{S}_n^{m-}$) – водный раствор



с образованием поверхностного тиосульфатного комплекса $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{OH})_2^{\text{solid}}$, диссоциирующего по реакции



и вступающего в гетеростадийные обменные реакции с арсенат – ионами (или другими анионами)



с образованием отрицательно заряженного $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{AsO}_4^{\text{solid}}$, положительно заряженного $(\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{AsO}_4)^{(\text{solid})+}$ и нейтрального $(\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3)_3(\text{AsO}_4)_2^{\text{solid}}$ арсенатно–тиосульфатных комплексов. В результате протекания реакций (6.261)–(6.264) гидрофильная поверхность сульфидного минерала превращается в гидрофобную, обладающую высоким сродством к гидратации и обменным реакциям. Образующийся анион тиосульфата в кристаллической решетке минерала выполняет функцию одного аниона сульфидной серы, а два однозарядных катиона металла или один двухзарядный катион металла, не будучи компенсированными, сообщают поверхности положительный заряд (2+).

Следует отметить еще одну особенность тиосульфата, образующегося при поверхностном окислении сульфидов железа и обладающего высокой обменной емкостью. Последнее обусловлено тем, что тиосульфат содержит подвижную сульфидную серу и образует нерастворимые сульфиды с многими металлами (Ag, Pb, Cu, Hg, Cd, Bi и др.). В условиях твердофазного равновесия $\text{FeS}|\text{Me}^{n+}$ и $\text{FeS}_2\text{O}_3|\text{Me}^{n+}$ между ионами металлов Me^{n+} и твердой фазой возникают обменные равновесия, которые приводят к образованию нерастворимых в воде кластеров сульфидов и тиосульфатов. Известно, что тиосульфат в нейтральной среде образует нерастворимые тиосульфаты тяжелых металлов. В условиях твердофазного равновесия в вышеприведенных системах образуются сульфиды

многих регламентируемых металлов–примесей, которые переходят в осадки (шлам) и обеспечивают глубокое удаление примесей металлов из воды. Поведение тиосульфатов в процессе очистки более сложно, т.к. при определенных условиях (высокое значение рН и др.) могут образовываться растворимые тиосульфаты металлов.

При использовании в качестве сорбента сульфида железа FeS, при окислении кислородом протекает реакция



с образованием поверхностного комплекса $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{OH})_2^{\text{solid}}$, обладающего обменными группами – гидроксильными ионами [7, 20] и сорбирующими как трехвалентные, так и пятивалентные кислородные соединения мышьяка. В этом заключается отличие ферро–сульфидного метода от выше рассмотренных. Процесс сорбции соединений пятивалентного мышьяка (V) сернистым железом описывается уравнениями (6.262) (6.264), а трехвалентного мышьяка(III) можно представить в виде реакции



подчиняющейся уравнению изотермы Ленгмюра [7]

$$C_c = K\Gamma c_p / (1 + Kc_p), \quad (6.267)$$

где K – кажущаяся константа ионного обмена; Γ_∞ – предельная емкость сорбента; C_c и c_p – сорбированная и равновесная концентрация мышьяка в растворе. В работе [7] показано, что изменение энтальпии реакции сорбции отрицательно и свидетельствует об экзотермичности процесса сорбции мышьяка сернистым железом. Повышение температуры должно сдвигать равновесие реакции (6.266) влево и сорбция с повышением температуры должна уменьшаться. Однако в [7] экспериментально установлено, что с увеличением температуры равновесие реакции (6.266) сдвигается вправо и сорбция

мышьяка возрастает. Последнее авторы [7] объясняют увеличением числа сорбционно—активных центров в результате возрастания скорости окисления сульфидов. При удалении пептизированного и солюбилизованного осадка арсената железа из водного раствора с помощью активированного сорбента значение растворимости мышьяка из арсената железа(III) в воде, равное $1 \cdot 10^{-4}$ г/дм при $pH = 3.11-3.92$ (см. кривую 6 на рис.3) по данным работы [19], хорошо согласуется с ходом кривой осаждения арсената железа (кривая 5, рис.4), полученной нами, при соотношении $As(V) : Fe(III) = 1 : 3$.

Технологическая схема очистки шахтных и сточных вод от мышьяка ферро-тиосульфатным гидрохимическим методом приведена на рис. 6.43. В основе технологии лежит корректировка соотношения $As : FeS = 1 : 8$ путем введения сульфата железа(II), получение с помощью сульфида натрия све-

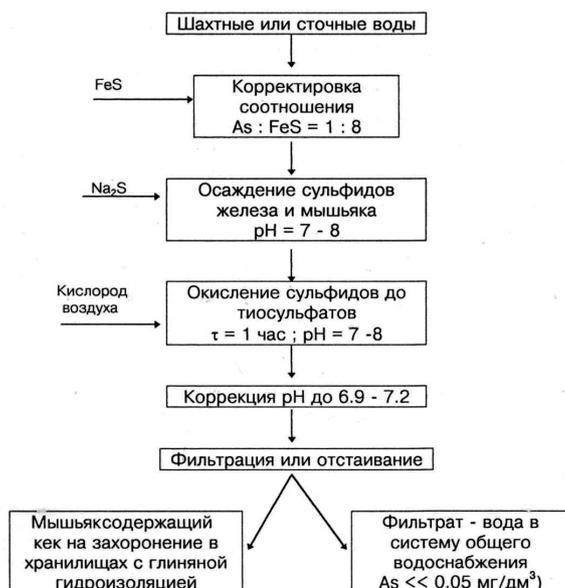


Рис. 6.43. Принципиальная технологическая схема очистки шахтных и сточных вод от мышьяка ферро—тиосульфатным гидрохимическим методом.

осажденного сульфида железа, сорбирующего ионы (и анионы) как трехвалентного, так и пятивалентного мышьяка, окисление твердых осадков сульфидов до тиосульфатов при $pH = 7-8$, корректировка $pH = 6.9-7.2$ и удаление суспензии осадка путем фильтрации и отстаивания. При такой последовательности технологических операций содержание мышьяка в очищенной воде – фильтрате ниже санитарной нормы 0.05 мгAs/дм^3 .

6.16. Твердофазный ферро-сульфидный метод образования твердых растворов

Нами в работах [3.15] показано, что противоречивость данных, наблюдающихся при изучении адсорбционных (сорбционных) процессов, свидетельствует, что при адсорбционном соосаждении наблюдается не только адсорбция (сорбция), но и другие процессы, связанные с взаимодействием адсорбированной примеси с осадком. Продуктом такого взаимодействия в зависимости от химических свойств компонентов и типа кристаллической решетки осадка и сорбируемой примеси может быть химическое соединение или твердый раствор. Следовательно, при соосаждении соединений мышьяка (III, V) с сульфидом железа кроме сорбционного соосаждения происходят и вторичные процессы – взаимодействие сорбированного мышьяка с гидроксидом железа с образованием твердого раствора. Проведенные рентгеноструктурные исследования осадков матрицы с соосажденными примесями показали нарушение кристаллической решетки, которые были обусловлены взаимодействием компонентов с образованием твердых растворов. К выводу об образовании твердых растворов при соосаждении мышьяка из водных растворов с свежееосажденным сульфидом железа пришел автор [19]. Доказательством образования твердого раствора замещения теоарсената железа (FeAsO_2SH) в сульфиде железа по реакции



является независимость извлечения мышьяка от порядка введения в раствор реагирующих компонентов (Na_2S , FeSO_4 ,

FeS) и повышение pH исходного раствора в процессе осаждения мышьяка. Однако повышение pH раствора при извлечении мышьяка происходит и при протекании обменных реакций по уравнениям (6.262)–(6.264) и (6.266). Поэтому доказательством образования твердых растворов может служить, как отмечалось выше, температурная зависимость сорбции мышьяка из раствора и результаты рентгеноструктурных исследований образующихся осадков.

Анализ термодинамических свойств арсенидов и арсенатов железа(III) и сульфидов мышьяка(III, V), железа(III), кобальта(III), хрома(III), висмута(III) и других свидетельствует, что более глубокая очистка шахтных и сточных вод должна наблюдаться при использовании в качестве осадителя производных сульфидной серы (S^{2-}). Нами установлено, что значения L_p зависят от G и H : большим значениям этих функций отвечают меньшие значения L_p .

На рис. 6.44 приведены построенные нами зависимости величины L_p от свободной энергии Гиббса их образования. Изменение энергии Гиббса при образовании сульфидов, селенидов, теллуридов, арсенидов из соответствующих ионов в водном растворе ($\Delta G_{298}^{\circ}_{MeX, aq}$), как показано нами [21], связано с произведением растворимости L_p соотношением

$$(\Delta G_{298}^{\circ})_{MeX, aq} = -2.303 RT L_p 1/L_p. \quad (6.269)$$

Как видно из рис. 6.44, наблюдается достаточно четкая корреляция между изменением энергии Гиббса (ΔG_{298}°)_{MeX, aq} при образовании сульфидов и произведением растворимости L_p .

Сульфиды мышьяка, висмута, индия, платины и других имеют малые значения произведения растворимости ($L_{As_2S_3} = 4 \cdot 10^{-29}$; $L_{As_2S_5} = 5.3 \cdot 10^{-48}$ (наши данные), $L_{Bi_2S_3} = 1.0 \cdot 10^{-97} - 8.9 \cdot 10^{-105}$; $L_{Sb_2S_3} = 2.2 \cdot 10^{-90}$, $L_{In_2S_3} = 9.1 \cdot 10^{-84}$, $L_{PtS} = 8.0 \cdot 10^{-73}$), а сульфиды марганца, железа и таллия обладают наибольшими величинами L_p . Поэтому водные растворы могут быть успешно очищены от многих металлов – примесей и металлоидов с помощью сульфидов. Растворимость сульфидов в

воде зависит от рН раствора. На рис. 6.45 показана зависимость растворимости сульфидов двухвалентных металлов от рН, построенная по данным [22]. Как видно, для сульфидов марганца, железа и олова наблюдается линейная зависимость $\lg S$ в интервале рН = 0–12. Для сульфидов кобальта, никеля, цинка, кадмия, свинца, меди наблюдается отклонение от

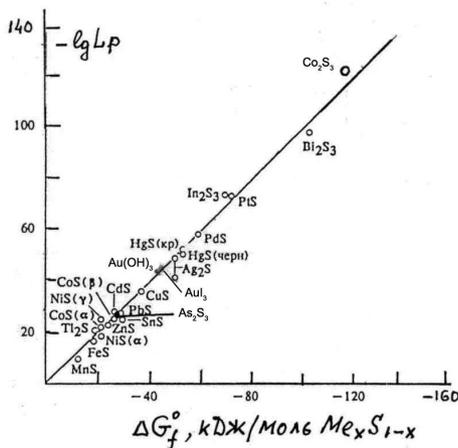


Рис. 6.44. Зависимость
Пр иодидов AuI_3
($L_p = 1 \cdot 10^{-46}$, гидрокси-
дов $Au(OH)_3$
($L_p = 5.5 \cdot 10^{-45}$), сульфидов от свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}^0 Me_xS_{1-x} , aq (кДж. \cdot моль $^{-1}$)).

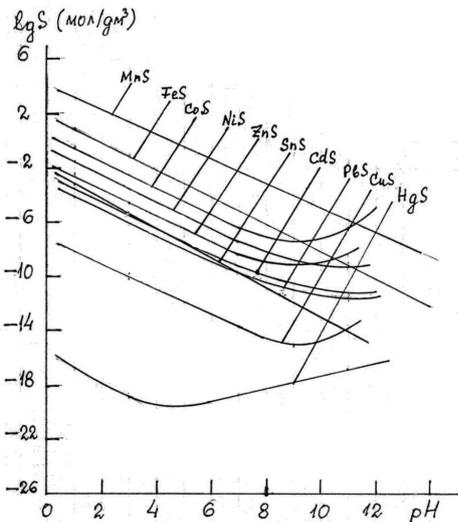


Рис. 6.45. Зависимость логарифма растворимости сульфидов металлов в воде от рН.

линейности при $pH = 7-8$, что обусловлено образованием растворимых тиосолей по реакциям



На рис. 6.46 сопоставлены растворимости (моль/дм³) ионов металлов из сульфидов $lgS_{Me^{n+}(Me_nS_m)}$ — ось ординат и арсенатов $lgS_{Me^{n+}(AsO_4)_n}$ — ось абсцисс при их контакте с водой и водными растворами. Анализ величин растворимости ионов металлов из сульфидов и значений растворимости арсенатов металлов при их контакте с водой и водными растворами показал, что существует четкая взаимная зависимость, которая может быть представлена следующими уравнениями:

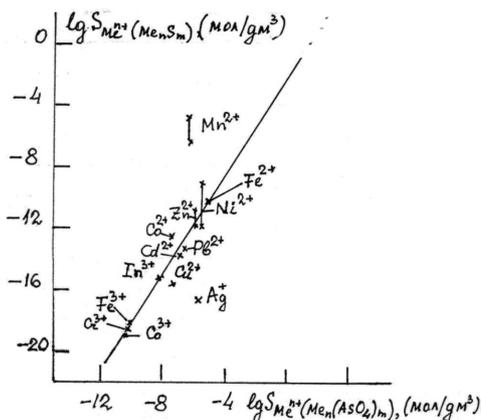


Рис. 6.46.
Взаимозависимость растворимости ионов металлов сульфидов и арсенатов металлов в воде.

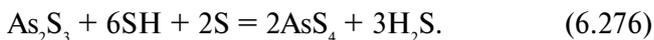
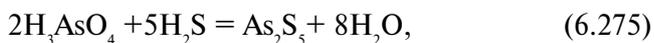
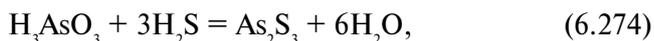
$$lgS_{Me^{n+}(Me_nS_m)} = -2.6 - 1.583 \lg S_{Me^{n+}(AsO_4)_n} \quad (6.272)$$

$$lgS_{Me^{n+}(AsO_4)_n} = 1.5 - 0.6318 \lg S_{Me^{n+}(Me_nS_m)} \quad (6.273)$$

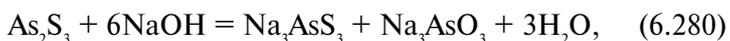
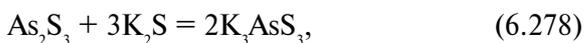
Следует отметить, что несмотря на широкое применение гидрохимической переработки мышьяксодержащих продуктов данные о физико-химических свойствах сульфидов и арсенатов

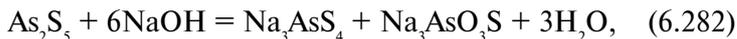
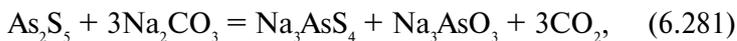
металлов весьма ограничены. Приведенные же уравнения (6.272) и (6.273) позволяют по данным растворимости сульфидов металлов рассчитать растворимость в воде арсенатов и, наоборот, по данным растворимости арсенатов можно рассчитать растворимость в воде сульфидов соответствующих металлов.

Мышьяк с серой образует следующие сульфиды мышьяка: AsS ; As_2S_3 ; As_2S_5 ; As_4S_3 ; As_4S_4 . Трисульфид мышьяка(III) выделяется в водных растворах в виде бледно—желтого осадка при пропускании сероводорода через кислые растворы мышьяка(III). Пентаоксид мышьяка(V) количественно осаждается сероводородом в виде желтого осадка из растворов мышьяковой кислоты или ее солей в концентрированной соляной кислоте [23, 24].



Трисульфид и пентасульфид мышьяка нерастворимы в воде и разбавленных кислотах в отсутствие окислителей, а в присутствии последних растворяются с образованием мышьяковых кислот. В избытке едких щелочей, карбонатов и сульфида аммония трисульфид и пентасульфид мышьяка растворяются с образованием тиосолей, оксосолей и тиооксосолей по реакциям:



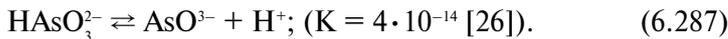
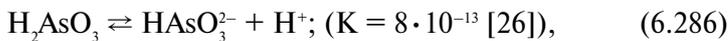
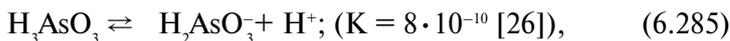
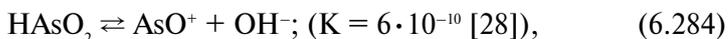


Приведенные реакции не охватывают все многообразие реакций, протекающих в твердой фазе осадков и на границе раздела фаз осадок|водный раствор, образующихся при введении сульфидов или сульфидсодержащих реагентов.

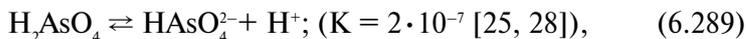
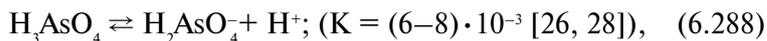
Растворимость сульфидов мышьяка(III) и (V) сложно зависит от pH. Зависимость растворимости сульфидов мышьяка(III) и (V) от концентрации ионов водорода описывается уравнением

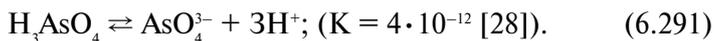
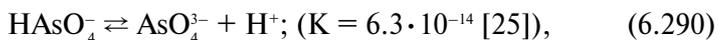
$$S = m^{+n}\sqrt{LP/(\eta_n + m_m)} \cdot (1 + [\text{H}^+]/K_{\text{HS}^-} + [\text{H}^+]^2/K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}^-}). \quad (6.283)$$

Последнее обусловлено тем, что мышьяк в растворах в зависимости от pH принимает кислотную или основную форму [26, 27]. В кислых растворах устойчивой формой для трехвалентного мышьяка являются кислоты: HAsO_2 и H_3AsO_3 , диссоциирующие по уравнениям (константы диссоциации приведены в скобках [26, 28])



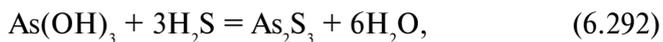
Мышьяковая кислота H_3AsO_4 диссоциирует по следующим уравнениям;





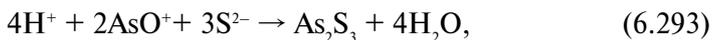
Из значений констант диссоциации следует, что только при низких рН, когда концентрация OH^- -ионов мала, мышьяковистая и мышьяковая кислоты заметно ионизированы.

Стехиометрия осаждения сульфидов сероводородом описывается уравнениями (6.274) и (6.275). Уравнение (6.274) можно представить в виде



позволяющем его рассматривать не только как реакцию осаждения, но и как реакцию нейтрализации.

Автор [27], рассматривая уравнение (6.274) как суммарное и учитывая диссоциацию сероводородной кислоты, воды, а диссоциацию HAsO_2 по уравнению (6.284) и учитывая реакцию



рассчитал остаточную концентрацию мышьяка в растворе, содержащем 0.001 % H_2S . Оказалось, что растворимость As_2S_3 равна $1.72 \cdot 10^{-9}$ г/дм³ при рН = 4 и $1.76 \cdot 10^{-12}$ г/дм³ при рН = 1.5. Эти данные показывают, что произведение растворимости мышьяка зависит от рН раствора и в области малых значений рН будет еще выше.

На рис. 6.47 приведена зависимость растворимости (моль/дм³) как сульфида мышьяка(V) (кривая 1), так и мышьяка(III) (кривая 3) от рН. Видно, что ход кривых $\lg S - \text{pH}$ проходит через минимум при рН = 6–7 для сульфида пятивалентного мышьяка и рН = 7–8.5 для сульфида трехвалентного мышьяка. Расчетные значения растворимости As_2S_3 работы [27] в области значений рН = 1.5 $S = 2.35 \cdot 10^{-14}$ и при рН = 4 $S = 2.30 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³, как видно из рис. 6.47, хорошо согласуются с величиной минимальной растворимости

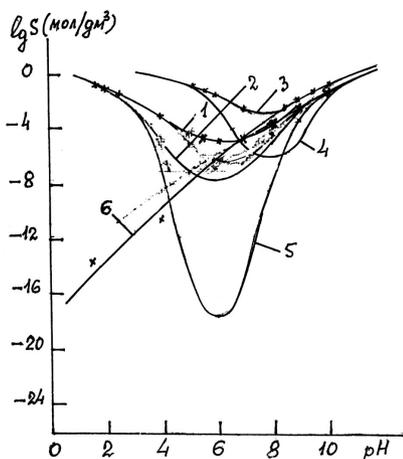
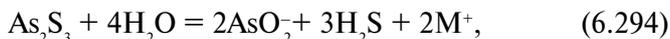


Рис. 6.47. Зависимость логарифмов растворимости сульфидов мышьяка(III) и (V) от рН. 1 – экспериментальная кривая зависимости растворимости As_2S_5 в воде от рН; 2 – теоретическая кривая растворимости As_2S_5 в воде; 3 – экспериментальная кривая зависимости растворимости As_2S_3 в воде от рН; 4 – теоретическая кривая растворимости As_2S_3 в воде; 5 – теоретическая кривая растворимости олова в воде; 6 –

сульфида мышьяка(III), рассчитанной из произведения растворимости. Произведение растворимости As_2S_3 равно $4\text{Ч}10^{-29}$ [25], а растворимость мышьяка, рассчитанная по уравнению (7), отвечающая минимальной растворимости, равна $8.20\text{Ч}10^{-7}$ моль/дм³ (или $6.1 \cdot 10^{-5}$ г As/дм³). Величины реальной растворимости сульфидов мышьяка(III) и (V) при 25 °С при различных рН приведены в таблице 6.8. Данные таблицы показывают, что минимальная концентрация мышьяка(III) в воде, равная 36–40 мг/дм³ наблюдается при рН = 8.2. Это значение концентрации мышьяка в 720–800 раз превышает величину ПДК мышьяка в воде. Теоретическое же значение растворимости мышьяка(III), рассчитанное из произведения растворимости, равно $1.2 \cdot 10^{-4}$ г As/дм³, в 2,4 раза превышает значение ПДК = $5 \cdot 10^{-5}$ г As/дм³. Эти данные свидетельствуют, что путем осаждения «чистого» сульфида мышьяка теоретически невозможно достичь удаления мышьяка(III) из его водного раствора до санитарной нормы. Сопоставление теоретической расчетной минимальной растворимости мышьяка(III) в воде (рис. 6.47, кривые 4, 6) и реальной растворимости сульфида мышьяка(III) в водном растворе указывает на их различие. Это различие между теоретическими и экспериментальными значениями раство-

римости сульфида мышьяка(III) обусловлены, как отмечалось выше, пептизацией и солюбилизацией осадка сульфида мышьяка. Сульфид мышьяка образуется в кислых растворах при $pH = 0.5$, что примерно отвечает 0.3 моль/дм³ HCl. В растворах с меньшей концентрацией ионов водорода происходит гидрохимическое превращение твердой фазы As_2S_3 в растворимые соединения мышьяка(III) по уравнениям:



Аналогичное поведение и сульфида олова (IV), образующего растворимые тиосоли (рис. 6.47, кривая 5).

Таблица 6.9. Зависимость растворимости сульфидов мышьяка(III) и мышьяка(V) от pH

Значение pH	Растворимость As_2O_3 , г As/дм ³	Значение pH	Растворимость As_2O_5 , г As/дм ³
5.1	11	1.75	6
5.5	5	2.0	3
6.0	2.5	2.8	2
7.0	0.2	4.0	0.2
8.2	0.0036*	6.1	0.0001*
8.3	0.40	7.0	0.00008
8.8	0.25	8.2	0.01
9.5	0.6	9.0	0.2
10.1	1.5	10.0	3.0

*Данные работы [18].

В шахтных и сточных водах присутствуют карбонаты аммония и его производные, в которых сульфид мышьяка растворим



В процессах гидрохимического превращения твердой фазы As_2S_3 (аналогично и твердой фазы сульфида пентавалентного

мышьяка As_2S_5) в растворимые соединения мышьяка(III) (и соответственно As_2S_3) участвуют низкие концентрации As(III) и As(V). Поэтому реакциям процесса гидрохимического превращения сопутствует явление коллоидообразования. Последнее объясняет эффективность при удалении из растворов мышьяка применения твердых сорбентов с высокоразвитой поверхностью. Так, если при очистке вод от мышьяка в раствор ввести коллектор, например, сульфид железа, а еще лучше соли железа(II, III), образующих высокоактивные осадки сульфидов и арсенатов в момент выделения (как было показано выше) с высокоразвитой поверхностью и высоким сорбционным сродством к мышьяку, то в этом случае удастся при очистке вод достигнуть санитарных норм. Действительно, при очистке синтетических вод, содержащих мышьяк(III) (при расчете на элемент) и эквивалентные концентрации к нему железа(II), кобальта(II) и меди(II) обнаружено эффективное удаление мышьяка. Осаждение сульфидов Fe_2S_3 , Co_2S_3 , NiS , CuS проводили, пропуская сероводород (H_2S). При этом мышьяк(III) соосаждался с ними, образуя смесь сульфидов и арсенатов с малой растворимостью (см. табл. 1). Процесса пептизации и солюбилизации осадка, содержащего мышьяк(III) избежать не удалось. Различие в величинах реальной растворимости сульфида мышьяка(III) и ПДК уменьшалось и составляло лишь сотни раз. Если в систему вводили активированный уголь, как показано нами в работе [3], или активированный сорбент «Аэросил», то определяемое значение растворимости соединений мышьяка(III) в очищаемой воде – сульфидов и арсенатов (а также арсенитов) практически не отличалось от величины ПДК (< 0.05 мг As/дм³).

Интересно поведение пятивалентного мышьяка в сульфидных системах. Наши данные показали, что растворимость сульфида мышьяка(V) в воде равна $4.58 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ ($6.86 \cdot 10^{-5}$ г As/дм³). Рассчитанное из этих данных произведение растворимости As_2S_5 оказалось равным $L_p = 5.3 \cdot 10^{-4}$. По данным [29] ориентировочные значения

растворимости пентасульфида и трисульфида мышьяка в воде соответственно равны $3 \cdot 10^{-3}$ г $\text{As}_2\text{S}_5/\text{дм}^3$ (1.45 г $\text{As}/\text{дм}^3$) и $7 \cdot 10^{-4}$ г $\text{As}_2\text{S}_3/\text{дм}^3$ ($4.27 \cdot 10^{-4}$ г $\text{As}/\text{дм}^3$). Произведение растворимости, рассчитанное из данных [29], оказалось равным: для As_2S_5 $L_p = 8.14 \cdot 10^{-36}$ и для As_2S_3 $L_p = 1.88 \cdot 10^{-28}$. Значение L_p для As_2S_3 примерно в 4.7 раза больше принятого в литературе [25]. Поэтому можно ожидать, что значение произведения растворимости для As_2S_5 также завышено. Данные таблицы 6.10 показывают, что минимальная концентрация мышьяка(V) в воде, равная 0.1–0.08 мг/дм³, наблюдается при $\text{pH} = 6\text{--}7$. Это значение концентрации мышьяка лишь в 1.6–2 раза превышает величину ПДК мышьяка в воде. При очистке вод от пентавалентного мышьяка также наблюдались высокие его остаточные концентрации в водном растворе, что обусловлено, как отмечалось выше, пептизацией и солубилизацией осадка сульфида мышьяка, а также явлением коллоидообразования. В этом случае, при очистке эталонных вод, содержащих 0.010; 0.050; 0.100; 0.500 1.000 г/дм³ мышьяка(V), применяли трехкратный эквивалентный избыток ионов железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) по отношению к мышьяку. Эти металлы вводили в раствор в виде их сернокислых соединений, поскольку в питьевой воде ПДК сульфатов составляет 500 мкг/дм³ [1].

Поскольку сульфиды железа(III) и кобальта(III) обладают более низкой растворимостью по сравнению с сульфидами двухвалентных металлов, то Fe(II) и Co(II) окисляли в растворе с помощью персульфата калия. При этом мышьяк(III) окислялся до пентавалентного состояния (As(V)). Следует отметить, что по отношению к As(III) соединения Fe(III) и Co(III) являются окислителями и окисляют его до As(V). В отдельных опытах окисление Fe(II) до Fe(III) проводили, барботируя кислород воздуха через раствор. Осаждение сульфидов Fe_2S_3 , Co_2S_3 , NiS, CuS проводили 0.1 моль/дм³ Na_2S . При этом мышьяк(V) соосаждался с ними, образуя смесь сульфидов и арсенатов с малой растворимостью (см. табл. 1), твердые растворы сульфидов, а также все многообразие

сульфидных и тиоарсенатных поверхностных обменных комплексов. Процессы пептизации и соллюбилизации осадка, содержащего мышьяк, а также явления коллоидообразования, протекали в меньшей степени. Если в систему вводили активированный уголь, как показано нами в работе [3], или активированный сорбент «Аэросил», то определяемое значение растворимости соединений мышьяка(V) в очищаемых модельных водах, после удаления смеси сульфидов и арсенатов фильтрованием, было ниже величины ПДК. Полученные результаты приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.10. Содержание мышьяка и примесей железа(II), кобальта(III) и меди(II) в модельных растворах после очистки ферро–сульфидным гидрохимическим методом

рН раствора	Концентрация ионов металлов и мышьяка в растворе, мг/дм ³				
	As(V)	Fe (III)	Co (III)	Ni (II)	Cu (II)
4.2	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$
6.0	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$
6.1	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$
7.2	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$
6.3	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
8.2	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-5}$
6.5	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$
8.1	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	

Из данных таблицы видно, что определяемые концентрации мышьяка(V) в очищенном водном растворе, находящемся в равновесии с осадками сульфида мышьяка(V) и сульфидов и арсенатов железа, кобальта, никеля и меди, значительно ниже ПДК мышьяка в воде. В некоторых случаях равновесная концентрация мышьяка была ниже расчетной из произведения растворимости. Рассчитанный коэффициент экологической

толерантности (КЭТ) оказался высоким, зависел от рН и был равен:

рН	4.2	6.0	6.1	7.2	6.3	8.2	6.5	8.1
[As(V)]	$3.2 \cdot 10^{-2}$							
КЭТ	1.6	41.7	45.5	746.3	11.6	131.6	3.12	208.3

Как видно, наибольшее значение КЭТ наблюдалось при рН = 7.2 и было равно 746.3. Значение КЭТ указывает во сколько раз содержание мышьяка в воде меньше предельно допустимой концентрации (ПДК). При рН > 8 величина КЭТ составляла 131–208, что также было высоким и указывало на эффективность очистки воды от мышьяка.

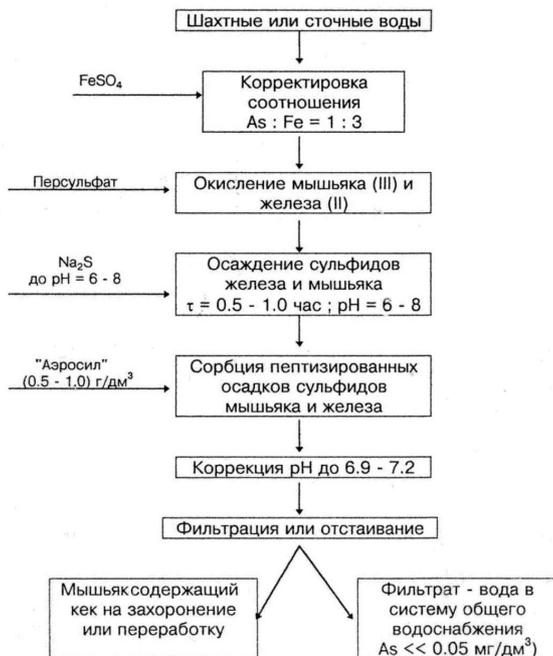


Рис. 6.48. Принципиальная технологическая схема очистки шахтных и сточных вод от мышьяка ферро–сульфидным гидрохимическим методом.

Анализ данных таблицы 6.10 на содержание в воде после очистки примесей железа(III), кобальта(III), никеля(II) и меди(II) в сопоставлении со значением ПДК (ПДК, мг/дм³: железо – 0.3; кобальт 1.0; медь 1.0; никель – не нормируется [1]) показало, что концентрации выше приведенных металлов ниже санитарных норм в сотни и десятки тысяч раз. Содержание мышьяка в шламах составляло 3–11 %. Мышьяк содержащие шламы могут служить сырьем для извлечения мышьяка в товарную продукцию.

На рис. 6.48 приведена принципиальная технологическая схема очистки шахтных и сточных вод от мышьяка ферро–сульфидным гидрохимическим методом, которая включает следующие процессы:

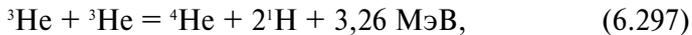
- корректировку соотношения в воде $As : Fe = 1 : 3$;
- окисление трехвалентного мышьяка персульфатом или другими окислителями;
- осаждение сульфидов железа(III) и мышьяка(V) сульфидом натрия до $pH = 6–8$ в течение 0.5–1.0 час;
- сорбцию пептизированных и солюбилизированных осадков сульфидов мышьяка(V) и железа(III) с помощью активированного сорбента «Аэросил»;
- коррекцию pH до 6.9–7.2 известковым молоком;
- фильтрацию растворов, отстаивание осадков в специальных отстойниках или удаление шламов с помощью само-разгружающихся центрифуг;
- захоронение или переработку мышьяк содержащего кека ;
- направление фильтрата – воды в систему общего водопользования (концентрация мышьяка $\ll 0.05$ мг/дм³).

Рассмотренные химические реагентные процессы очистки шахтных и сточных вод от мышьяка показывают, что в зависимости от природы очищаемой воды и глубины удаления мышьяка и сопутствующих примесей могут быть использованы кальций – гидрохимический, кальций – фосфатный, ферро – гидрохимический, ферро – тиосульфатный и ферро – сульфидный гидрохимические методы. Все методы за

исключением, кальций – гидроксидного метода, позволяют удалять мышьяк и сопутствующие примеси до концентраций, регламентируемых санитарными нормами. В отходах водоочистки – шламах мышьяк находится в связанной форме и устойчив к воздействию внешней среды. Поэтому шламы водоочистки в зависимости от применяемого способа могут храниться в различных типах хранилищах – в хранилищах с глиняной гидроизоляцией или гидроизолированных бетонных хранилищах. Перспективна также переработка шламов с извлечением мышьяка в товарную продукцию и созданием безотходной технологии.

Заключение

В заключение первого тома мы изложим нашу точку зрения о механизме образования золота и других благородных, редких, цветных, тяжелых и легких металлов при образовании планеты Земля. Все сущее в Космосе образовалось из водорода, масса которого во Вселенной составляет 88 %. При наличии определенной массы водорода, не ниже критической для образования звезды, высокой температуры, которая является функцией давления в недрах звезды вследствие гравитационных полей, протекают термоядерные реакции превращения водорода в гелий. При слиянии двух протонов (ионизированного водорода) в недрах звезды образуется атом дейтерия, при взаимодействии двух атомов дейтерия по термоядерной реакции образуется легкий изотоп гелия с выделением энергии и излучения γ -квантов. Выделяемая энергия расходуется на повышение температуры недр звезды и частично рассеивается в космическое пространство в виде излучения. Далее, четыре протона взаимодействуя с различными атомами, образуют азот ^{15}N , который при захвате протона распадается на атом углерода ^{12}C и атомы ^3He , которые вступают в экологически чистую термоядерную реакцию



сопровождающуюся выделением энергии.

Причем, реакция протекает не только с выделением энергии, но и с увеличением давления и температуры. Если атом углерода захватит атом гелия, то образуется атом кислорода. Если кислород захватит один атом гелия, то образуется атом неона. Таким же образом образуется и магний ^{24}Mg . При взаимодействии атомов азота ^{15}N по цепным термоядерным реакциям образуется атом железа ^{56}Fe , обладающий максимальной энергией связи ядра и представляющий собой конечный продукт термоядерных реакций, которые протекают в недрах звезд при плотностях, превышающих 10^5 г/см^3 и температурах выше 100 млн. К (в определенные периоды достигающих миллиарды

градусов). Поэтому железо ^{56}Fe – самый распространенный элемент во Вселенной. Анализ условий термодинамического равновесия показал, что термоядерные реакции с участием гелия ^3He протекают включительно до образования четных тяжелых атомов селена ^{78}Se (23,55 %), ^{80}Se (49,82 %), ^{78}Se (9,19 %). Ядерный синтез более тяжелых ядер протекает в условиях термодинамического равновесия в нейтронной среде [232-199]. Считают, что цепные реакции термоядерного синтеза приводят к коллапсу массивных железных звезд и к грандиозным взрывам, в результате которых образуются сверхновые звезды. При этом выделяется огромное количество энергии, возрастает давление и температура и «запускаются» новые термоядерные цепные реакции. Ядра же железа ^{56}Fe , захватив нейтроны, превращаются в золото, иридий, осмий, платину и другие металлы, а затем в свинец, который порождает более тяжелые радиоактивные элементы и зачастую является конечным продуктом распада. По мере расходования водорода и гелия, а затем и железа ^{56}Fe эффективность термоядерного синтеза уменьшается, так как непрерывно образуются стабильные изотопы элементов, которые обрывают определенное количество цепных реакций по закону случайных чисел [196]. При этом преимущественно образуются кислород ^{16}O (48,9 %), кремний Si (26,3 %), алюминий Al (7,7 %) и оставшееся не расходуемое железо ^{56}Fe (5.63 %), а также кальций (2.36 %), магний (2.33 %), калий (2.09 %), титан (0.57 %) ... азот (0,01 %) и др. Не расходуемый в термоядерных реакциях водород (0,14-0,88) вступал в химические реакции с кислородом, кальцием, магнием, алюминием с образованием гидридов [172-177]. Этим объясняется, почему относительная доля других элементов уменьшалась с увеличением их атомной массы. Так, относительная доля золота, серебра и благородных металлов в материнской планете Земля меньше, чем щелочных, щелочноземельных и переходных металлов, которые имеют атомный вес меньший, чем у золота и других металлов. Поэтому вероятность их образования из нуклидов в процессе термоядерных реакций была выше. Образующиеся благородные металлы по своей химической природе более устойчивы к окислительно-

му действию кислорода, галогенов и даже серы и ее аналогов. Поэтому первичное их содержание и распространенность в материнской планете была выше и в процессе эволюции планеты была нарушена вторичными процессами. Действительно, согласно одной из гипотез, ядро нашей планеты состоит из «никелистого железа» (сплав никеля с железом) изотопов урана U^{235} , U^{238} , Pu^{239} , Pu^{240} и благородных металлов: рутений, плутония, родия, палладия, осмия, иридия, платины, золота и редкого металла – рения [194-237].

Интересно, что в настоящее время Земля излучает больше тепла (~45 ТВт), чем могла бы отдавать только в результате «остывания» [242]. Этот избыток тепла (~40-50 %) выделяется при распаде радионуклидов, которые находятся не только в земной коре, нижней мантии, но и в ядре Земли. Детально о протекании цепных ядерных реакций деления радионуклидов в ядре Земли вот уже миллиарды лет, рассмотрено в работе [238]. Показано, что самоподдерживающаяся цепная ядерная реакция деления изотопов урана-235 и урана-238 на границе жидкого и твердого ядра Земли, начавшись в далеком прошлом, при определенных уровнях мощности существует до настоящего времени, напоминая собой режим реактора-размножителя на быстрых нейтронах с образованием плутония-239 и плутония-240. Цепные ядерные реакции деления урана даже без учета тория могут привести к существенному в 2-3 раза увеличению тепловыделения в недрах Земли по сравнению с естественным радиоактивным распадом актиноидов. Однако это тепловыделение не сказалось бы на климате планеты Земля.

По сложившейся точке зрения, о строении планеты Земля, она состоит из земной коры (плотность $d = 2,4 \text{ г/см}^3$) толщиной (глубиной) примерно в 15-16 км, толщи силикатов литосферы ($d = 2,9 \text{ г/см}^3$) – от 50 до 200 км, разделяемых границей Мохоровичича (Мохо) и от 200 до 120 км – силикатов под высоким давлением ($d = 3,8 \text{ г/см}^3$), далее слоя сульфидов и оксидов ($d = 5,5 \text{ г/см}^3$) – от 1200 до 2900 км и металлического ядра – сплава Fe (90 %)-Ni(6 %)- ΣMe_j (Au, Pt, Pd, Ir, Rh, Os = 2 %; ($d \approx 8,9 \text{ г/см}^3$) диаметром около 2900 км. Радиус Земли состав-

ляет $6378,533 \pm 0,437$ км. Контактующий с металлическим ядром сульфидный слой обогащен никелем, золотом, платиной и платиноидами. Масса Земли – $5,9763 \cdot 10^{21}$ т, земной коры – $2,485 \cdot 10^{19}$ т (0,5 %), литосферы – $4,06986 \cdot 10^{21}$ т (68,1 %), масса ядра – $1,8765 \cdot 10^{21}$ т (31,4 %), масса гидросферы – $1,664 \cdot 10^{18}$ т, общая масса атмосферы – $5,1361 \cdot 10^{15}$ т. Хотя по данным разных авторов распространенность отдельных элементов различается между собой в деталях, все они показывают, что 99,51 % приходится на 12 элементов земной коры: кислород (49,50 %), кремний (25,80 %), алюминий (7,57 %), железо (4,70 %), кальций (3,38 %), натрий (2,63 %), калий (2,41 %), магний (1,95 %), водород (0,88 %), титан (0,41 %), хлор (0,19 %), фосфор (0,09 %). На 12 элементов (C, Mn, S, Rb, F, Ba, Zr, Cr, Ni, Sr, V) приходится 0,42 %, на 16 достаточно распространенных элементов (Zn, Cu, W, Li, Ce, Co, Sn, It, Nb, Pb, La, B, Ga, Mo, Th) 0,06 %. На долю 52 элементов, среди которых находятся все благородные металлы, а также используемые сотни и тысячи лет ртуть, мышьяк, кадмий, висмут, сурьма, иод, бром и другие – приходится только 0,01 %.

Без Солнца жизнь на Земле прекратилась бы, так как Земля превратилась бы со своими океанами и морями в ледышку. На Солнце протекают термоядерные реакции, которые 7-8 миллиардов лет назад как завершились на Земле. Последнее обусловлено тем, что масса Солнца равная $(16991 \pm 0,002) \cdot 10^{30}$ кг в 2,841 миллиарда раз превышает массу Земли, равную $(5,979 \pm 0,004) \cdot 10^{24}$ кг. В настоящее время в общей массе Солнца содержится $2 \cdot 10^{30}$ кг водорода, которого достаточно для обеспечения Земли энергией в течение оставшихся 5 млрд. лет. Согласно теории ядерного синтеза элементов в звездах на основу процесса медленного нейтронного захвата протекают ядерные реакции нуклеосинтеза, по так называемому S-процессу, с образованием «новорожденных атомных ядер», которые образуются и в наши дни в далеких космических системах, и по мере падения температур «одеваются (облачаются, К.Л.) электронными оболочками» [245]. При этом вступают в силу те свойства атомов, которые определяются их положением в Периодической системе

элементов Д.И. Менделеева, согласно которой также эволюционируют элементы нарождающихся Космических тел.

Причем, для протекания S-процесса необходимы соответствующие термодинамические условия: температура (≥ 108 К), плотность потока нейтронов $\sim 10^{15}$ - 10^{16} нейтрон \cdot см $^{-2}\cdot$ с $^{-1}$, длительность облучения $\sim 10^3$ лет и другие факторы [243]. На основе физико-термоядерных свойств была разработана точная теория S-процесса и рассчитана теоретическая и экспериментальная кривая $\sigma N_s = f(A)$ для элементов Солнечной системы, приведенные на рис. 6.49 (где σ – рассчитанное сечение нейтронного захвата. Как видно, расчетная теоретическая кривая для элементов $\sigma N_s = A$ (где A – массовое число) Солнечной системы хорошо согласуется с экспериментальными значениями элементов, определенных спектрометрическими методами. Разброс полученных данных показан в виде вертикальных прямых. Как видно, наибольшее отклонение от теоретической кривой наблюдается для Cu, Zn, Ge, Se, Lu, а для платиноидов – Ru и Pd. Подобная кривая получена Р.Дж. Тейлером и приведена в его книге (см. стр. 113) [246].

В результате падения на Землю метеоритов, космических рыхлых тел, стероидов и космической пыли [234, 235] поверхность материнского ядра земли, образовавшегося по термоядерным реакциям, покрылось за 4,5 млрд. лет слоем инородных минералов, бедных золотом, благородными редкими металлами. Эти инородные материалы в процессе эволюции нашей планеты и образовали земную кору. Поэтому в процессе эволюции Земли благородные, редкие и цветные металлы оказались в глубинных слоях Земли. По данным автора работы [236] в земной коре золота содержится 4,4 мг/т, в мантии – 9,5 мг/т, во внешнем ядре 1,1 г/т, а во внутреннем ядре – 4 г/т.

Поэтому колебания состава отдельных участков земной коры гораздо меньше, чем изменение состава Земли по глубине. Изложенное позволяет предположить, что глубинные слои земли (материнские пласты) более богаты золотом и другими благородными металлами. Результаты геохимических исследований позволяют сделать вывод, что золото, серебро и другие

благородные металлы, обнаруживаемые в земной коре, имеют вулканогенную природу. Толщина земной коры значительно меньше глубины зарождения (центров) вулканов, гипоцентров землетрясений и других активных процессов, протекающих в пределах глубин 50-100 км.

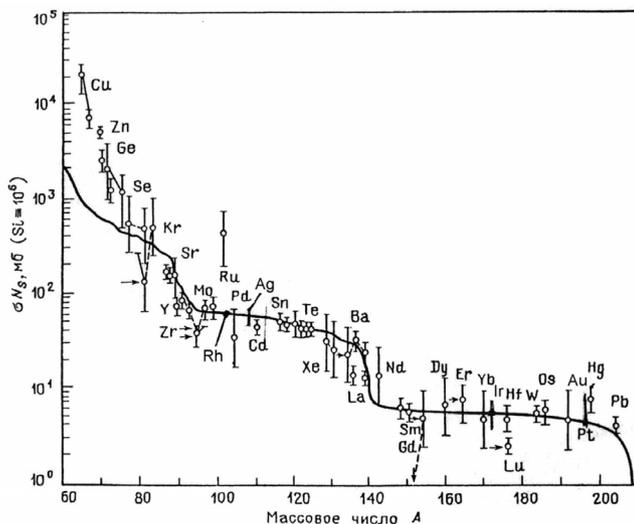


Рис. 6.49. Экспериментальная кривая $\zeta N_s = f(A)$ для элементов Солнечной системы в сопоставлении с теоретической, нанесенной в виде сплошной жирной линии. Стрелкой указаны значения частично обойденных ядер из-за разветвления s -процесса. Черными точками нанесены экстраполированные значения для Rh, Ag, Ir, Au [198].

Земная кора неоднородна как в глубину, так и по поверхности (платформам), пассивные области которой отличаются по структуре и составу активных зон, называемых геосинклиналями (зоны высокой подвижности, тесно связанные с глубинными разломами и узкими длинными впадинами). Геосинклинальные области (пришельцы из глубин Земли) неоднородны по составу, что проявляется в образовании «геохимических поясов», например «серебряного пояса» Америки или «платинопалладиевого пояса» Уральских гор, переходящего в палладий-

платиновую зону южной Африки. Из глубинных слоев (поверхностного слоя материнского ядра) золото, благородные и другие металлы выносились на поверхность Земли в процессе извержения вулканов, приносящих на поверхность глубинные, правда, трансформированные, слои Земли. Из вулканогенных пород самородное золото и его сплавы, самородное серебро и благородные металлы из-за большого удельного веса и химической инертности в течение огромных отрезков времени растворялись во флюидах, образовывали месторождения, вымывались из коренных месторождений потоками воды в течение веков, тысячелетий, миллионов и миллиардов лет и в результате механического переноса концентрировалось в речных песках вдоль пойм рек, образуя огромные россыпные месторождения. В рассеивании, переносе и концентрировании золота и серебра играли определенную роль и биогенные процессы с участием бактерий и растений.

Литература

ЛИТЕРАТУРА (к главе 1)

1. Спиридонова Н. <http://kz/bullets/bullet5/008.htm//> .
2. Авдонин В.В., Бойцов В.Е., Григорьев В.М. и др. Месторождения металлических полезных ископаемых. – М.: Трикста, 2005. – 720 с.
3. Анри де Кастр // <http://forisurer.com/public/10/02/19/4042>.
4. Мызенкова Л.Ф. // Руды и металлы. – 2003. № 5-6. – С. 12-19.
5. Yannick G., Majid R.-H. Dominique P., Bruno P. // Gold Bulletin. – 2008. – V.41. № 4. – С. 341-348.
6. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Отенко В.М., Решетняк О.В. // Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. – Київ: Наукова думка, 2008. – 424 с.
7. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во КДУ, 2006. – 336 с.
8. Metal Bull Mon. – Jan. – P. 80.
9. Золото 2008/GFMS Ltd., НБЛ. «Золото», М., 2008.
10. Rosenberg B. // Platinum Metals Review. – 1971. –Vol. 15, №1. – P. 42.
11. Metal Bull Mon. – 1996. – June. – P. 17.
12. Крутиков Ю.А., Кудрицкий А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Успехи химии. – 2008. – 77, вып. 3. – 242.
13. Меретуков М.А., Цепин М.А., Воробьев С.А., Сирков А.Г. Кластеры, структуры и материалы наноразмера (Москва: Изд. дом «Руда и металлы»: 2005).
14. Физикохимия сплавов редких металлов. – М.: Наука, 1981. – С. 84-95; 197-217.
15. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. – М.: Мир, 1978. – 368 с.
16. Пичугин Ю. // Металлы Евразии. – 1997. – №6. – С. 66-67.
17. Metal Bull Mon. – 1996. – Febr. – P. 17-21.
18. Preez P. // Metals and Miner. Annu. Rev. – 1994. – P. 19-24.
19. Лебеденко И.Ю., Тагильцев Д.И., Манин О.И., Парунова В.А. // Цветн. мет. – 2009. – № 3. – С. 31-33.
20. Лебеденко И.Ю., Манин О.И., Тагильцев Д.И. // Цветн. мет. – 2009. – № 3. – С. 12-14.
21. Казнева К.О., Лебеденко И.Ю., Парунов В.А, Станова Г.С. // Цветн. мет. – 2009. – № 3. – С. 29-30.
22. Бирюков В. // Металлы Евразии. – 1996. – №6. – С. 26-29.
23. Коган Б.И. Редкие металлы. М.: Наука, 1978. 348 с.
24. Mining J. – 1995. – Vol. 324, № 8324. – P. 315.
25. Кустов В. // Правда Украины. № 25 (16119). 24 марта, 1999 г.
26. Тарановский В. // Металлы Евразии. – 1997. – № 5. – С.68-72.
27. Mining J. – 1995. – Vol. 324, № 8326. – P. 355.
28. Горянов И. // Металлы Евразии. – 1997. – № 6. – С. 110-113.

29. Лешков В. // Металлы Евразии. – 1998. – № 1. – С. 70-75; – 1999. – №2. – С. 56-61.
30. Дробот Д.В., Буслаева Т.М. // Российский хим. журн. – 2001. – Т. 45, № 2. – С.46 – 55.
31. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л. – М.: химия, 1987, 288 с.
32. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. Справочник. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
33. Metals and Miner. Annu / Rev. – 1996. – P. 23-24.
34. Knobbs С. // Eng. And Mining J. – 1986. – Vol.187, № 3. – P. 40-41.
35. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.
36. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2. – М.: Мир, 1972. – 776 с.
37. Козин Л.Ф. Электрорастворение и осаждение многовалентных металлов. – Киев: Наукова думка, 1989. – 464 с.
38. Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электроосаждение металлов из неводных растворов. – Киев.: Наукова думка, 1985. – 240 с.
39. Шокол А.А., Козин Л.Ф. Поведение ртути при электролизе амальгам // Укр. хим. журн. – 1959. т.25, № 3, С.374–381.
40. Козин Л.Ф. Физико-химия и металлургия высокочистой ртути и ее сплавов. – Киев: Наукова думка, 1992. – 560 с.
41. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. – Киев: Наукова думка, 2006. – 775 с.
42. Кондратьев К.Я. // Вестн. РАН. – 2000. – 70, №9. – С. 788-796.
43. Горбачев Б. // 2000. Аспекты. – 2005. – 7 окт. – С. 2.
44. Козин Л.Ф., Мелехин В.Т. // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т.77, вып. 10. – С. 1585-1604.
45. Брайко В.Н., Иванов В.Н. // Союз золотопромышленников. Золотодобыча, №136. Март, 2010. <http://zolotodb.ru/news/10209>.
46. <http://zeto9.livejournal.com/24760.html>.
47. Инвест Прогноз <http://www.investprognoz.ru/gold.htm>.
48. <http://zeto9.livejournal.com/24760.html>.
49. <http://www.dani2989.com/gold/productiondor-cyclesgb26072004.htm>.
50. <http://www.fx-traber.ru/forexread199.htm>.
51. Молчанов Н. Генерал де Голль. – М.: Международные отношения, 1980. 503 с. (Большаков В. Генерал де Голль против американского доллара http://www.stoletie.ru/territoriya_istorii/general_de_goll_protiv_amerikanskogo_dollara_2009-07-10.htm).
52. http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%BE%D0%BB%D0%BB%D0%B0%D1%80_%D0%A...
53. Australia and New Zealand Bank. http://www.dragmet.com.ua/prognoz_kursa-zolota.html.

54. Потапов А. Журнал Д. // Золотые горизонты. – 2008. – №1. – С. 1-10.
55. <http://www.rokf.ru/investment/2010/05/12/10113.html>.
56. <http://www.abird.ru/chart>.
57. Голубицкий С. // Бизнес журнал. –№1-2 от 10 февраля 2010 года. http://www.business-magazine.ru/mech_new/experience/pub329826/.
58. http://ru.Wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D1%80_D0%A....
59. Козин Л.Ф., Мелехин В.Т. // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т.77, Вып.10. – С. 1585-1604.
60. Дорожкина Л.А. Мировой рынок золота в 2007-2008 г // Информационно аналитический центр минерал. Все о минерально-сырьевом комплексе России и мира. 02.02.09.
61. Goldsheet. Справочник всемирной добычи золота. Интернет: www.Goldsheetlinks.com/pro...
62. Кустов В. // Правда Украины. №25 (16119), 24 марта, 1999 г.
63. Gold Metal and Miner. Annu. Rev. – 1996. – P. 17-23.
64. Gold Demand Trends. – 1999. – N28 (August). – 1996. – P. 1-20.
65. Борисович В. // Металлы Евразии. – 1998. – №4. – С. 60-65.
66. Mining J. – 1997. – Vol.328, №8425. – P. 43.
67. Mining J. – 1997. – Vol.329, №8446. Quarry Suppl. – P. 29-30.
68. <http://www.cmmarket.ru/start/gold.htm>.
69. <http://bankiz.ru/dom/showthread.php.t=1286>.
70. <http://www.utro.ru/articles/2010/03/30/884190/shtml>.
71. Чернышев Д. <http://www.jobfair.ru/pages/208>

ЛИТЕРАТУРА (к главе 2)

1. Козин Л.Ф., Трефилов В.И. Редкометальная промышленность Украины, проблемы и перспективы. – Киев: Препринт ИПМ НАН Украины, 1998. – 76 с.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. В 2-х томах. – Киев: Наук. думка, 1-т – 2002. –540 с.; 2-т, – 2003. –354 с.
3. Куликов И.С. Изотопы и свойства элементов. Справочник. – М.: Металлургия, 1990. – 118 с.
4. Свойства элементов. Физические свойства. Ч.1. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
5. Чердынцев В.В. Распространенность химических элементов. – М.: Изд-во техн.-теорет.лит., 1956. –360 с.
6. Латыш И.К. Серебро в природе. – Киев: АртЭк, 1997. – 136 с.
7. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. Справочник. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
8. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1974. – Т.2. – 776 с.
9. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. – Алма-Ата: Наука, 1973. – 270 с.

10. Бородаевская М.Б., Рожков И.С. // Рудные месторождения СССР. Т. 3. – М.: Недра, 1978. – С. 5–76.
11. Минералы Украинских Карпат (самородные элементы, Те–сульфиды). – Киев: Наук. думка, 1990. – 150 с.
12. Корнев Т.Я., Еханин А.Г., Романов А.П. // Горный журн. –2000. – № 11–12. – С.15–18.
13. Додин Д.А., Чернышев Н.В., Яцкевич Б.А. Платинометальные месторождения России. – СПб: Наука, 2000. –755 с.
14. Костов И., Минчева–Стефанова Й. Сульфидные минералы. – М.: Мир, 1984. – 280 с.
15. Минералы. Справочник. Т. 1. Под ред. Бонштедт–Куплетская Э.М., Чухров Ф.В. – 1960. – 619 с.
16. Прохоров В.Г. Пирит. – Красноярское книжн. изд–во, 1970. – 190 с.
17. Карпов И.К., Чудненко К.В., Кравцова Р.Г. и др. // Геология и геофизика. СО РАН – 2001. – 42, № 3. – С.393–408.
18. Летников Ф.А., Вилор Н.В. Золото в гидротермальном процессе. – М.: Недра, 1981. – 225 с.
19. Рослякова Н.В. Золото и редкие элементы в геохимических процессах. – Новосибирск, 1976. – С. 82–105.
20. Росляков Н.А.//Там же. – С.131–140.
21. Рафальский Р.П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. – М.: Атомиздат, 1973. – 290 с.
22. Костов И., Минчева–Стефанова Й. Сульфидные минералы. – М.: Мир, 1984. – 280 с.
23. Минералы. Справочник. Т. I. Под ред. Бонштедт–Куплетская Э.М., Чухров Ф.В. – 1960. – 619 с.
24. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. – М.: Мир, 1981. –576 с.
25. Ясинская А.А., Матковский О.И., Разумеева Н.Н. и др. // Минерал. сб. Львов. ун–та. – 1974. – №28, вып.2. – С.41–51.
26. Феношина У.И., Матковский О.И., Ремешило Б.Г. и др. // Минерал. сб. – 1984. – № 38, вып.2. – С.63–66.
27. Нечаев С.В. // Геолог. журн. – 1992. – №4. – С.129–132.
28. Фомин Ю.Ф., Савченко Л.Т., Демихов Ю.Н. и др. // Геол. журн. – 1994. – №3. – С.84–95.
29. Петровская Н.В. Золотые самородки. – М.: Наука, 1993. – 192 с.
30. Геологический словарь. В 2–х том. – М.: Недра, 1973. –488 с. и 456 с.
31. Металлогения Украины и Молдавии. – Киев: Наук. думка, 1974. – 512 с.
32. Гофштейн И.Д. Геоморфологический очерк Украинских Карпат. – Киев: Наук. думка, 1995. – 89 с.
33. Бочай Л.В., Галецкий Л.С., Кулиш Е.А. // Проблемы золотоносии недр Украины. – Киев: Б.И., 1997. – С.20–48.

34. Составители карты Беневольский Б.И., Стороженко А.А., Чанышев И.С., Щепотьев Ю.М., 1992 г.
35. Войновский А.С. Схема геолого–структурного районирования Украины. – 1995 г.
36. Коптюх Ю.М. Золото–полиметаллическое оруднение Внутри карпатского вулканического пояса. – Киев: Наук. думка, 1992. – 146 с.
37. Оровецкий Ю.П., Комаров А.Н., Чекунов А.В. // Докл. АН Укаины. – 1993. – № 2. – С. 107-112.
38. Зеленцов Г.В., Кубранов Н.К., Кучревский П.Г. и др. // Руды и металлы. – 2001. – № 2. – С. 26-35.
39. Кингхем К.Г., Ашлей Р.П. // Экономическая гелогия. – 1988. – 83, № 7. – С. 1462-1467.
40. Лазаренко Э.А., Козловский Л.М. // Минералогия рудных месторождений Украины. Киев, 1984. – С. 183-198.
41. Матковский О.И., Скакун Л.З., Ремешило Б.Г. // Мат-лы Всесоюзного совещаея «Современные методы преподавания минералогических дисциплин и проблемы поисков минералов». – Владивосток, 1990. – С. 68-70.
42. Минералогия Закарпатья // Е.К.Лазаренко, Э.А.Лазаренко, З.К.Барышников и др. – Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1963.
43. Каляев Г.И., Крамар О.А. // Проблемы золотоносности недр Украины. – Киев, Б.И., 1997. – С. 82-93; 141-150.
44. Оровецкий Ю.П., Комаров А.Н., Чекунов А.В. // Доклады Академии наук Украины. – 1993. – № 2. – С. 107-112.
45. Карта металлогенических факторов и поисковых признаков территории Украинской ССР на благородные металлы. – 1:1000 000, – Киев. –1990.
46. Заруцький К.М., Орлова Л.А., Любчик Е.П. // Доповіди АН УРСР – 1971. – Серія Б., Геологія, № 2, С. 99–101.
47. Колосова Т.Б., Онишук Ю.В. «Геология некоторых рудных месторождений Забайкалья». – Чита, 1968. – С. 45-70.
48. Онишук З.Ю., Колосова Т.Б. «Геология некоторых рудных месторождений Забайкалья». – Чита, 1968. – С. 17-29.
49. Рожков И.С., Писемский Г.В., Ганжа Л.М. и др. // ДАН СССР. – 1971. – Т. 196. – С. 923-926.
50. Кравченко Г.Л. // .Геол. ж. – 1965. – Т. 3. – № 1–С. 56-65..
51. Фомин Ю.А. // Минерал. ж. – 1999. – Т. 21. – № 4, – С. 32-44.
52. Попивняк И.В., Николаенко А.Е., Пизнюр А.В. и др. // Физико-химические условия и последовательность формирования руд Восточно-Юрьевского месторождения // Мінерал. зб Львів. – ун-ту. – 1995. – № 48, – Вип. 1. – С. 84-98.
53. Бортник Н.С., Прокофьев У.Ю., Раздолина Н.В. // Геол. руд. месторожд. – 1996. – 38, № 3. – С. 238-257.
54. Благонадежин Б.И. // Металлогения локембрия и металло-морфогенное рудообразование. – Киев: Наук. думка, 1993. – С. 28-36.

55. Коваль Е.Б., Коптюх Ю.М., Ярошук М.А. и др. // Геология рудн. Метосрожд. – 1997. – 39, № 3, – С. 229-246.
56. Братусь М.Д., Давиденко Н.М., Гришишин Б.И., Сахно Л.Н. // Геол. и геофиз. – 1996. – 37, № 3. – С. 25-32.
57. Лебедь Н.И., Кулиш Е.А. // Проблемы золотонности недр Украины. – Киев: Б.И., 1997. – С. 5-19.
58. Носырев И.В., Крамских Е.П., Робул В.М., Савченко М.И. // Докл. АН СССР. – 1973. – 210, № 4. – С. 929-930.
59. Нечаев С.В., Семка В.А., Ширинбеков Н.К., Чеботарев В.А // Докл. АН СССР. – 270, № 2. – С. 418-420.
60. Коваль В.Б., Петко В.Н., Макивчук О.Ф. и др. // Металлогения докембрия и метаморфогенное рудообразование. – Киев: Наук. думка, 1993. – С. 37-45.
61. Дмитров Г.Х., Ширинбеков Н.К., Каневский А.Я. // Геол. журн. – 1971. – 31, № 6. – С. 134-135.
62. Димитров Г.Х. // Металлогения докембрия и метаморфогенное рудообразование. – Киев: Наук. думка, 1993. – С. 227-239.
63. Димитров Г.Х., Коваль В.Б., Няга В.И. // Минерал. журн. – 199, 21, № 4. – С. 71-78.
64. Димитров Г.Х. // Металлогения докембрия и метаморфогенное рудообразование. – Киев: Наук. думка, 1993. – С. 227-235.
65. Mining activity survey // Maining Magazine. – 196. – N 1 (January). – P. 41-53.
66. Данилюк В. Киевские ведомости. – 1995. – 24 ноября.
67. Мельничук Э.В., Нечаев С.В., Бондаренко С.В., Семка В.А. // Докл. АН УССР. – Сер. Б. – 1989. – № 2. – С. 15-18.
68. Нечаев С.В. // Геол. журн. – 1962. – № 4. – С.79-88.
69. Ярошук М.А., Вайло А.В. Савранское золоторудное поле голованевской гнейсогранулитовой зоны Украинского щита. – Киев: Фирма «Карбон», 1998. – 64 с.
70. Мельничук Э.В., Гурский Д.С., Павлюк В.Н. и др. // Геол. журн. – 1992. – № 4. – С. 126-128.
71. Кравчпенко Г.Л., Сахацкий И.И. // Там же. – 1992. – № 4. – С. 96-100.
72. Нечаев С.В., Бондаренко С.В., Семка В.А. // Докл. АН УССР. – Сер. Б. – 1992. – № 3. – С. 67-69.
73. Меркушин І.Є. Геологічна будова та речовинний склад руд родовища золота «Майське» (Середнє Побужжя). Автореф... канд. геологічн. наук. Львівск. Нац. Ун-т. – Львів, 2000 р. – 24 с.
74. Нечаев С.В., Бондаренко С.Н. // Геохимия. – 1997. – № 6. – С. 590-603.
75. Квасниця В.М. // Минерал. журн. – 1999. – № 4. – С. 91-98.
76. Константинов М.М., Некрасов Е.М., Сидоров А.А. и др. // Золоторудные гиганты России и Мира. – М.: Научный мир, 2000. – 187 с.
77. Константинов М.М. Золотое и серебряное оруднение вулканогенных поясов мира. – М.: Недра, 1984. – 165 с.

78. Гричук Д.В., Абрамова Е.Е., Тутубалин А.В. // Геология рудных месторождений. – 1998. – Т. 40, № 1. – С. 3-19.
79. Константинов М.М. // Руды и металлы. – 2004. – № 2. – С. 16-24.
80. Константинов М.М. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1962. – 27, Вып. 1. – С. 95-98.
81. Константинов М.М. Провинции благородных металлов. – М.: Недра, 1999.
82. Константинов М.М. О глубинах формирования рудных месторождений // Руды и металлы. – 2001. – № 6. – С. 53-56.
83. Рыбалов Ю. Правда Украины. – 1999. – № 50 (16144). – 2 июля.
84. Ковальчук М.С., Якушин Л.М. // Геол. журн. – 1999. – № 1. – С. 43-44.
85. Богданович А.В., Зарогатский Л.П., Коровников А.Н. // Обогащение руд. – 1999. – № 4. – С. 7-9.
86. Артеменко В.М., Коваль В.Б., Кобзарь В.Н. О проблеме попутного извлечения золота из железистых кварцитов Кривбасса. – Киев: ГНЦ РОС НАН и МЧС Украины, 1999. – 42 с.
87. Kinch D. // Metal Bull. Mon. – 1996. – Apr. – P. 43, 45, 47.
88. Иванов В.Н., Ильвинский М.М., Дудник Н.Ф. // Минерал. Журн. – 1997. – № 4. – С. 19-22.
89. Каляев Г.И., Крамар О.А. // Проблемы золотоносности недр Украины. – Киев, Б.И., 1997. – С. 141-150.
90. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Шибецкий Ю.А. // Проблемы золотоносности недр Украины. – Киев, Б.И., 1997. – С. 151-160.
91. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Шибецкий Ю.Ф. // Минерал. журн. – 1996. – № 1. – 74-87.
92. Фомин Ю.Ф., Савченко Л.Т., Демихов Ю.Н. и др. // Геол. журн. – 1994. – № 3. – С. 84-95.
93. Епатко Ю.М., Головкин Н.И., Орлов В.П. // Металлогения докембрия и металломорфогенное рудообразование. – Киев: Наук. думка, 1993. – С. 164-175.
94. Стебновская Ю.М., Гриненко Н.А. // Металлогения докембрия и металломорфогенное рудообразование. – Киев: Наук. думка, 1993. – С. 164-175.
95. Стебновская Ю.М., Гриненко Н.А. // Металлогения докембрия и металломорфогенное рудообразование. – Киев: Наук. думка, 1993. – С. 183-190.
96. Есипчук К.Е., Монахо В.С. // Геол. журн. – 1992. – № 4 – С. 55-66.
97. Митюшин А.М. // Цв. Металлургия. – 1996. – № 2-3. – 16-19.
98. Коптюх Ю.М., Кулибаба В.М., Кучер В.Н. и др. // Проблемы золотоносности недр Украины. – Киев, Б.И., 1997. – С. 161-170.
99. Кочетков А., Волков А. // Металлы Евразии. – 2006. – № 1. – С. 58-61.
100. Артеменко В.М., Коваль В.Б. // Проблемы золотоносности недр Украины. – Киев, Б.И., 1997. – С. 71-81.
101. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). – М.: Наука, 1983. – 285 с.

102. Терешенко Н.А., Лихачев В.А., Зеленщиков Г.В., Кузнецов Ю.А. // Геологическое строение и полезные и с копаемые Ростовской области Ростов-на-Дону. – 1987. – С. 90-95.
103. Петров Г.В., Грейвер Т.Н., Шнеерсон Я.М. и др. // Обогащение руд. – 2000. – № 5. – С. 21-24.
104. Панов Б.С. // Благородные и редкие металлы. Сборник информационных материалов международной конференции «БРМ-94», Ч. 1. – Донецк, 1994. – С. 20-21.
105. Шумлянский В.А., Сушак Е.Г., Ивантишина О.М // Металлогения докембрия и металломорфогенное рудообразование. – Киев: Наук. думка, 1993. – С. 54-63.
106. Бухарев В.П., Глевасский Е.Б., Еремеев Г.П., Полянский В.Д. // Геолог. журн. – 1992. – № 4. – С. 132-134.
107. Кравченко Г.Л. // Геолог. журн. – 1992. – № 4. – С. 110-120.
108. Аверин Ю.А., Зарицкий А.И., Лебедь Н.И., Макинчук О.Ф. // Геолог. журн. – 1992. – № 4. – С. 38-44.
109. Zegarra C.R., Huyhua J.C., Gundiler I.H. // Precious and Rare Metal Technologies. Proceed. Symposium Precious and Rare Metals Albuquerque, N.M., U.S.A., April 6(8), 1988. – Amsterdam-Oxford, 1989. – P. 209-223.
110. Коваль В.Б., Коптюх Ю.М., Ярощук М.А. и др. // Геология рудн. местор. – 1997. – 39, № 3. – С. 229-246.
111. Кравченко Г.Л. // Минерал. журн. – 1999. – 21, № 4. – С. 7-19.
112. Глевасский Е.Б. // Минерал. журн. – 1996. – 18, № 4. – С. 72-88.
113. Кренделев Ф.П., Погребняк Ю.Ф. // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 234, № 1. – С. 184–187.
114. Горяинов И.Н., Смекалов А.С. // Докл. РАН. – 1999. – 369, № 5. – С. 650-652.
115. Агапова Г.В., Волокитина Л.П. // Океанология. – 1991. – № 1. – С. 92-102.
116. Зиборов А.П., Франчук В.П. // Горный журн. – 1999. – № 6. – С. 20-22.
117. Комов И.Л., Кулиш Е.А., Бугаец А.Н. // Проблемы золотоносности недр Украины. – Киев: Б.И., 1997. – С. 49-70.
118. Комов И.Л. // Благородные и редкие металлы. Сб. информац. материалов междунаrodn. конф. «БРМ-94». 19-24 сентября 1994 г., Донецк. Ч. 1. – Донецк: Б.И., 1994. – 19-20.
119. Степаненко В.Г., Карамушка В.И., Ульберг З.Р., Перцов Н.В. и др. // Там же. – С. 28.
120. Матковский О.И. // Там же. – С. 63-64.
121. Яценко Г.М., Бабинин А.К. // Там же. – С. 65-66.
122. Кравченко Г.Л., Бондаренко С.Н. // Минерал. журн. – 1997. – № 4. – С. 23-30.
123. Erzmetall. – 1995. – Vol. 48, N 10. – S. 686.
124. Botza D. // Austr. Mining. – 1999. – Т. 91, N 7. – P. 32.
125. Mining. J. – 1996. – Vol. 326, N 8376. – P. 337.

126. Митюшин А.М. // Цв. Metallургия. – 1997. – № 5-6. – С.1-3.
127. Gold // Metall Bull. Mon. – 1998. – Marc h. – P. 60.
128. Рожков И.С., Писемский Г.В., Ганжа Л.М. и др. // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 196, № 4. – С. 923-926.
129. Бент О.И. // Геологічний журн. – 1995. – № 1. – С. 74-77.
130. Яцул В.К., Бент О.И. // Комплексн. использование минер. сырья. – 1992. – № 11. – С. 58-61.
131. Меерович А.С., Меретуков М.А. Техника и технология переработки электролитных шламов за рубежом. – М.: ЦНИИцветмет экон. и информ., 1988. – Вып. 2. – 51 с.
132. Hoftiman J.E., Sutliff K.E., Wells B.A. a.o. // JOM. – 1996. – 48, № 8. – P. 43-44.
133. Anyadike N. // Metal Bull. Mon. – 1996. – May. – P. 60–61.
134. Брюквин В.А., Винецкая Т.Н., Левин А.Н. и др. // Metallург. – 1996. – № 5. – С. 13-14.
135. Бибочкин А. // Металлы Евразии. – 1997. – № 3. – С. 74-75.
136. Lonmin and Ashanti // Mining J. – 1999. – 333, № 8522. – P. 273.
137. Грицаев В.П. // Горн. журн. – 1999. – № 5. – С. 7-11.
138. Рундквист Д.В., Ткачев А.В. // Геология рудных месторождений. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 95-96.
139. Константинов М.М., Некрасов Е.М., Сидоров А.А. и др. Золоторудные гиганты России и Мира. – М.: Научный мир, 2000.
140. Hutchinson R.W. // Econ. Geol. – 1987. – V. 82. – P. 1993-2007.
141. Kerrich R., Goldfard R., GrovesD. at oll. // Science in China (Series D). – 2000. – V. 43. – P. 1-58.
142. Sikitoe R.H. // Econ. Geol. – 1991. – V. 86. – P. 1167-1205.
143. Вихтер Б.Я. Золото в современных геологических процессах. – М.: Недра, 1993.
144. Лихачев А.П. // Руды и металлы. – 2002. – № 5. – С. 9-23.
145. Смирнов В.И. // Геология рудных месторождений. – 1981. – 23, – № 1. – С. 5-7.
146. Минеральные ресурсы мира на начало 2000 г. – М.: Информационно-аналитический центр «Минеральные ресурсы мира», 2002.
147. Шилов Н.А., Сахарова М.С. // Геология рудных месторождений. – 1988. – № 2. – С. 85-89.
148. Юшманов Ю.П., Юшманов // Геология рудных месторождений. – 2003. – Т. 45, № 4. – С. 372-382.
149. Сафонов Ю.Г. // Геология рудных месторождений. – 2003. – № 45. – С. 305-320.
150. Marcoux E. // C.R.Acad. Sci. Ser. 2. Fass. A. – 1995. – V. 3210, № 9. – P. 723-735.
151. Сафонов Ю.Г. // Геология рудных месторождений. – 2003. – 45, – С. 305-320.

152. Кременецкий А.А. // Руды металлы. – 2000. – № 1. – С. 40-50.
153. Парецкий В.М. // Цветные металлы. – 2007. – № 10. – С. 37-41.
154. Павлова Г.Г., Боровиков А.А. // Геология рудных месторождений. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 494-506.
155. Малышев В.М., Румянцев Д.В. // Серебро. – М.: Metallurgy, 1976. – 312 с.
156. Singer D.Q. World class base and Precious Metal deposits. A quantitative analysis // Econ. Geol. – 1995. – V. 90. – P. 88-104.
157. Hutchinson R.W. Metallogeny of Precambrian gold deposits: Space and Time Relationships // Econ. Geol. – 1987. – V. 82. – P. 1993-2007.
158. Hutchinson R.W., Viljoen R.P. Reevaluation of gold source in Witwatersrand ore // S. Afr. J. Geol. – 1988. – 91 (2). – P. 157-173.
159. Gemuts I., Littli M.L., Giudici J. Precious and base metal deposits in Argentina // SEG Newsletter. – 1996. – N 25. – P. 7-13.
160. Ind. Rare Metal. – 1990. – N 101. – P. 177-181 (Japan).
161. Metal Bull. 1992, – Apr. – P. 21, 23.
162. Metals Anal. and Outlook. – 1990. – N 44. – P. 14-15.
163. Metal Bull. – 1990. – №7491. – P.13,
164. Ann, Mises. – 1990. Febr. – P.44-46.

ЛИТЕРАТУРА (к главе 3)

1. Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2008. – 528 с.
2. Меретуков М.А., Цепин М., Воробьев С.А., Сырнов А.Г. Кластеры, структуры и материалы наноразмера. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 128 с.
3. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. – Киев: Наук. думка, Т.1, 2002. – 542 с. Т. 2, 2003. – 351 с.
4. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
5. Козин Л.Ф., Козина С.А., Богданова А.К. // Защита металлов. – 2005. – Т.41, №3. – С. 316-323.
6. Козин Л.Ф., Богданова А.К. // Журн. физ. химии. – 2002. – Т.76. № 4. – С. 711-718.
7. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. – Киев: Наукова думка, 1989. – 464 с.
8. Козин Л.Ф., Козина С.А., Богданова А.К. // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39. № 2. – С. 123-129.
9. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – М.: ИЛ, 1954. – 397 с.
10. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solution. – New York and Basel: Marsel Dekker Inc. – 1987. – 848 p.

11. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М.Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 487 с.
12. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ, Справочник. – М.: Дрофа, 2006. – 686 с.
13. Johnson V.F.G., Davis R. // *Comprehensive Inorganic Chemistry* : In. 5 Vol. – New York : Pergam. Press, 1973. – Vol. 3. – P. 1129–186.
14. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов – Киев: Наукова думка, 1989 – с. 118–134.
15. Поддефет Р. Химия золота. – М.: Мир, 1982. – 261 с.
16. Шукарев С.А., Оранская М.А., Цинциус В.М. // *Журн.неорган.химии.* – 1956. – Том. 1, Вып. 5. – с. 881–886.
17. Dadgar A. // *Proc. of an Intern. Sympos.; Precious metals'89, Precious Metals Institute, held at the TSM Annual Meeting, Las Vegas, Nevada, February 27–March 2, 1989.*
18. Иванова Н.С., Мациевский Б.П. // *Изв. АН Латв.ССР.* – 1979. – №4. – С. 495–496.
19. Пешевицкий Б.И., Казаков В.П., Еренбург А.М. // *Журн.неорган.химии.* – 1963. – Том. 8, Вып. 4. – С.853–859.
20. Kelsall G.H., Welham N.J., Diaz M.A. // *J.Electroanal. Chem.* – 1993. – Vol.361, N 1. – P. 13–24.
21. Пат. 5169503 США, МКИ5 С 25 С 1/10. Способ извлечения благородных металлов из руд / D.R.Vaughman, Huff R.V., Axen S.G. –Publ. 08.12.92.
22. Зырянов М.Н., Дошлов О.И. // *Цв.металлы.* – 1995. – №9. – С.34–37.
23. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. – М.: Наука, 1973. – 380 с.
24. Москвин Л.Н., Царицина Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 257 с.
25. Baes Ch.F., Mesmer R.E. *The Hydrolysis of Cations.* –New York: J.Wiley and Sons., 1976. – P.489.
26. Ежовська–Трешебятковска Б., Копач С., Микульский Т. Редкие элементы. – М.: Мир, 1979. – 371 с.
27. Pekka Pyykko // *Chem. Rew.* –1997. –Vol.97, N3. – P.597–636.
28. Нарай–Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. – Будапешт: Изд–во АН Венгрии, 1969. – 504 с.
29. Davis A., Tran T. // *Hydrometallurgy.* – 1991. – Vol.26. – P. 163–177.
30. Pat. 4979986 US, Int. C15 C22B 11/00; C22B 1/00. Rapid oxidation process of carbonaceous and piritic gold-bearing ores by chlorination / D.L. Hill, K.A. Brunk. – Publ.25.12.90.
31. Dadgar A. // *JOM.* – 1989. – Vol.41, № 12. – P.37–41.
32. Qi P.H., Hiskey J.B. // *Hydrometallurgy.* – 1991. – Vol.27, № 1. – P. 47–62.
33. Pat. 5137700 US, Int. C15 C01B 7/14; C01G7/00. Processes employing iodine–iodide etching solutions / H. Sloan, N.H. Shapiro. – Publ. 24.04.1989.

34. Pat. 501128 US, Int. C15 C22B 11/04. Elution process for gold–iodine complex from ion–exchange resins. – Publ. 24.09.1991.
35. Падеффет Р. Химия золота. – М.: Мир, 1982. – 261 с.
36. Girardi S., Anfruns J., Arriagada F. a.o. // Precious and Rare Metal Technologies. Proc. Sympos. Precious and Rare Metals Albuquerque, N.M., USA., April 6–8, 1988. – Amsterdam (Oxford) New York, 1989. – P.183–191.
37. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 368 с.
38. Хабаша Ф. Основы прикладной металлургии. Т.2. – М.: Металлургия, 1975. – 392 с.
39. Zegarra C.R., Huyhua J.C., Gundiler I.H. // Precious and rare metal technologies. – Amsterdam–Oxford, 1989. – P.209–223.
40. Ebert V.P. // Can. Min. J. – 1985. – №6. – P. 42–44.
41. Dreisinger D. // JOM. – 1989. – Vol.41, N12. – P.36.
42. Лоденшиков В.В., Панченко А.Ф. // Цв. Металлургия. – 1967. – №24. – С. 8–10.
43. Gelvés G.A., Arias V.A., Petraza J.E. // Clean Technol. Mining Ind.: Proc. 3rd Int. Conf. Clean Technol. Mining Ind., Santiago, May 125–17, 1996. – Concepcion., 1996. – P. 477–487.
44. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. – Металлургия, 1979. – 288 с.
45. Atlas of Electrochem. Equilibria in Aqueous Solutions. By M. Pourbaix. – New York: Pergamon Press, 1974. – P.393–398.
46. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
47. Руководство по неорганическому синтезу // Под ред. Г. Бауэра: В 6 т. – М.: Мир, 1985. – 2224 с.
48. Thompson N.R. // Comprehensive Inorganic Chemistry: In. 5 Vol. – New York: Perga. Press, 1973. – Vol. 3. – P.79–128.
49. Личкова Н.В., Завгороднев В.Н. // Высокочистые вещества. – 1991. – №3. – С. 19–38.
50. Fritz J.J. // J.Solut. Chem. – 1985. – Vol. 14, N 12. – P. 865.
51. Завгороднев В.Н., Вежливецова Р.П., Личкова Н.В. и др. Получение и анализ веществ особой чистоты. – М.: Наука, 1978. – С. 114–119.
52. Белеванцев В.И., Цвелодуб Л.Д. // Сиб. хим. журн. – 1991. – №3. – С. 62–66.
53. Ельчанинов Ю.В., Будкина К.В., Кукуров П.М. // Актуальные вопросы технологии неорганических реактивов и особо чистых веществ. – М.: Б.И., 1989. – С. 21–28.
54. Заявка 2164720 Япония, МКИ5 С 01 5/ 02, 03 С 1/005. Получение частиц галогенида серебра / Итикава Ясунори, Ониси Хироси, Сэмэбэ Сигэхару и др. – Оpubл. 25.06.90.
55. Заявка 2164719 Япония, МКИ5 С 01 5/ 02, 03 С 1/005. Образование частиц галогенида серебра / Итикава Ясунори, Ониси Хироси, Сэмэбэ Сигэхару, Като Акира. – Оpubл. 25.06.90.

56. Galhavan R., Gupta B.L., Ram Govind et al. // *Bull. Electrochem.* – 1989. – Vol. 5, N 10. – P. 751–755.
57. Leden I. // *Acta chem. scand.* – 1956. – Vol. 10, N4. – P. 540–547.
58. Welham N.J., Kelsall G.H., Dias M.A. // *J. Electroanal. Chem.* – 1993. – Vol. 361, N 1. – P. 39–47.
59. Burstein G.T., Misra R.D.K. // *Electrochim. Acta.* – 1983. – Vol. 28, N3. – P. 363–369.
60. Dibrov I.V., Lvov, S.N. // 3–rd Int. Symp. Solubil. Phenom. (Guildford, 23–26 Aug. 1988): *Abstr. Guildford, 1988.* – Ser. 1. – S. 17.
61. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. *Справочник по неорганической химии.* – М.; 1987. – 320 с.
62. Leden I., Parck C. // *Acta chem. scand.* – 1956. – Vol. 10, #4. – P. 535–539.
63. Заявка 2172816 Япония, МКИ5 С 01 5/ 02, 03 С 1/005. Получение галогенида серебра и установка для реализации этого процесса / Итикава Ясунори, Като Акира, Ониси Хироси и др. – Оpubл. 04.07.90.
64. Заявка 400764 ФРГ, МКИ5 С 01 5/ 02. Способ и устройство для получения нитрата серебра / А. Прижибила, Г. Щоберс. – Оpubл. 19.09.91.
65. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабаш Л.А. *Произведения растворимости.* – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.
66. Ливингстон С. *Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины.* – М.: МИР, 1978. – 368 с.
67. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. *Равновесия в растворах.* – М.: Мир, 1983. – 360 с.
68. Loucka T., Ternbach Z. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1990. – Vol. 55, N4. – P. 987–993.
69. Loucka T. // *J. Appl. Electroch.* – 1990. – Vol. 20, N4. – P. 522–523.
70. Jorgensen C.K. // *Acta chem. scand.* – 1956. – Vol. 10, N4. – P. 518–534.
71. Manchot W., Dusing J. // *Z. anorg. Allgem. Chem.* – 1933. – Bd. 212. – S. 29–
72. Babel D., Deigner P. // *Z. anorg. Allgem. Chem.* – 1965. – Bd. 339. – S. 57–66.
73. Krauss F., Gerlach H. // *Z. anorg. Allgem. Chem.* – 1925. – Bd. 143. – S. 125, 268, 277.
74. Jones L.H. // *Chem. Phys.* – 1964. – Vol. 41, N 3. – P. 856–863.
75. Бимиш Ф. *Аналитическая химия благородных металлов. Ч. I.* – М.: МИР, 1969. – 298 с.
76. Джасымбеков А.К., Фалендыш Н.Ф., Козин Л.Ф. // *Изв. АН Каз ССР. Сер. химическая.* – 1978. – №1. – С. 63–65.
77. Джасымбеков А.К., Фалендыш Н.Ф., Козин Л.Ф. // *Изв. АН Каз ССР. Сер. химическая.* – 1977. – №1. – С. 78–81.
78. Леванда О.Г. // *Журн. неорганической химии.* – 1968. – Т. 13, №12. – С. 3311–3313.
79. Николаева Н.М., Цвелодуб Л.Д., Еренбург А.М. // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1978. – №7, вып. 3. – С. 44–47.

80. Николаева Н.М., Погодина Л.П. // Там же. – 1980. – №2, вып. 1. – С. 130–134.
81. Николаева Н.М., Птицын Б.В., Пастухова Е.Д. // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, № 5. – С.1058–1061.
82. Blasius N., Preetz W., Schmitt R. // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1961. – Vol.19, N1/2. – С. 115–132.
83. Николаева Н.М. Химические равновесия в водных растворах при повышенных температурах. – Новосибирск: Наука, 1982. – 232 с.
84. Гиндин Л.М., Иванов И.М., Иванова С.Н. и др. // Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. – М.: Наука, 1976. – С.146–250.
85. Бушлаева Т.М., Травкин В.Ф., Кравченко В.В. и др. // Известия ВУЗ. Цв. металлургия. – 1994. – №1–2. – С. 10–14.
86. Казенас Е.К., Брюквин В.А., Тигиров В.К. // Цв. металлы. – 1995. – №10. – С.22–28.
87. Козин Л.Ф., Лепесов К.К. // Укр.хим.журн. – 1984. – 50, №7. – С. 715–729.
88. Меретуков М.А. Активные угли и цианидный процесс. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2007. – 288 с.
89. Котляр Ю.А., Меретуков М.А. Металлургия благородных металлов. – М.: АСМИ, 2002. – 465 с.
90. Шокол А.А., Козин Л.Ф. // Укр. хим. журн.1959, Т 25,№ 3. С 374 – 381.
91. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрыжко Л.С. Металлургия благородных металлов. – М.: АСМИ, 2005. – 431 с.
92. Козин Л.Ф., Богданова А.К. // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – Т.37, №4. – С. 251– 255.
93. Заявка 1138791. ЕПВБ МПК7 С22В 11/00, СЩ/G 55/00 Chimet S.P.A., Falninetti G., Funaioli T. Способ извлечения и рафинирования родия. Заявл. 28.03.2001. Оpubл. 04.10.2000. NM 1200694 (Италия).
94. Богданов В.И., Горбатова Л.Д., Проховский С.М. и др. // Цв. металлы. – 2001. – №9–10. – С. 33–37.
95. Пат. 2199612. Россия МПК7 С 25 С 1/20, С22В 11/00. ОАО «Екатеринбург. Завод по обработке цв. металлов». Проховский С.В., Тараканов Р.Г., Горбатова Л.Д. и др. Способ очистки и извлечения родия. № 2001118495/02. – Заявл. 04.07.2001. – Оpubл. 27.02.2003.
96. Пат. 6449164 США. МПК7 С21В 7/22. Dowa Mining Co., Ltd, Tayama K., Ongami T., Miura H., N 09/805274. – Заявл. 13.03.2001; – Оpubл. 03.09.2002; НПК 266/149.
97. Мир материалов и технологий. Сборник под ред проф. П.П.Мальцева. – М.:Техносфера, 2006.–152 с.
98. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Книжный дом ун–та, 2006. – 336 с.
99. Кузинов А.Ф., Дуплинский А.М. // Цв. металлы. – 2004. – №6. – С. 68–70.

100. Суздаев И.П. Физико–химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2009. – 592 с.
101. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
102. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Под редакцией П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2006. – 152 с.
103. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 325 с.
104. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. – Київ: Наукова думка, 2008. – 424 с.

ЛИТЕРАТУРА (к главе 4)

1. Аверин Ю.А., Зарицкий А.И., Лебедь Н.И. и др. // Геол. журн. – 1992. – № 2. – С. 38-44.
2. Нечаев С.В. // Там же. – 79-88.
3. Кулиш Е.А. // Там же. – С. 3-12.
4. Остапенко П.Е., Петров И.М., Труфанова Ю.В. и др. // Цв. металлы. – 1993. – № 9. – С. 47-52.
5. Лодейщиков В.В., Шубина О.А, Скобеев И.К. и др. // Исследование по добыче и переработке полезных ископаемых. Научные труды Иррирудмета. Вып. 23. – М.: Недра, 1971. – С. 245-280.
6. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 368 с.
7. Певзнер М.Л., Перфильев О.Г. // Извлечение золота, алмазов, редких и цветных металлов из руд. – М.: Недра, 1970. – С. 58-65.
8. Перфильева С.А., Певзнер М.Л., Перфильев О.Г. // Обогащение руд россыпей золота и редких металлов. Научн. труды Иррирудмет'а. – Иркутск: Вост.-Сиб. книжн. изд-во, 1972. – Вып. 26. – С. 91-94.
9. Щербаков В.И., Певзнер М.Л. // Там же. – С. 94-102.
10. Щербаков В.И., Певзнер М.Л., Глушенко А.А. // Там же. – С. 73-79.
11. Богданович А.В., Базилевский А.М., Петров С.В. // Горный журн. – 1997. – № 2. – С. 3-40.
12. Нечаев С.В. // Геол. журн. – 1992. – № 4. – С. 129-132.
13. Димитров Г.Х., Ширинбеков Н.К., Каневский А.Я. // Геолог. журн., 1971. – Т. 31, № 6. – С. 134-135.
14. Мельничук Э.В., Гурский Д.С., Павлюк В.Н., Ярошук М.А. // Геол. журн. – 1992. – № 4. – С. 126-128.
15. Кравченко Г.Л., Сахацкий И.И. // Там же. – С. 96-100; С. 110-120.
16. Зубач В. День 1999 г., 14 октября, № 190.
17. Певзнер М.Л., Глушенко А.А., Щербаков В.И., Перфильева С.А. // Извлечение золота, алмазов, редких и цветных металлов из руд. – М.: Недра, 1970. – С. 58-65.
18. Певзнер М.Л. Там же. – С. 66-73.

19. Масленицкий И.Н., Барышников И.Ф., Фролов А.Т. и др. // Основы металлургии. Т. 5. – М.: Металлургия, 1968. – С. 206-321.
20. Патцельт Н., Кнехт Х. // Горный журн. 1966. – № 11-12. – С. 99-105.
21. Аверочкин Е.А. // Горный журн.. – 1998. – № 8. – С. 58-59.
22. Митин Л.А. // Цв. металлургия. – 1995. – № 6. – С. 15-16.
23. Митин Л.А., Зиновьев В.А., Агафонова Т.А. // Горн. журн. – 1997. – № 2. – С. 43-45.
24. Садковский Б.П. // Горный журн. – 1996. – 5. – С. 38-39.
25. Нельсон Б. // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 93.
26. Saceres G., Joly P., Goffaux D., Frenay J.//Citan Technjl. Mining Ind.: Proc. 3rd Int. Conf. Clean Technol. Mining Ind., Santiago, May 15-17, 1996. – Consercion, 1996. – P. 457-467.
27. Богданович А.В. // Горный журн. – 1997. – № 2. – С. 24-26.
28. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 751 с.
29. Протодяконов И.О., Люблинская И.Е., Рыжков А.Е. // Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость – твердое тело. – Л.: Химия, 1987. – 335 с.
30. Laplante A.R., Huang L., Harris G.B. // Trans. Inst. Min. Metal. – 1996. – May-August.
31. Потемкин А.А // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 77-84.
32. Маркович Р.Я. // Цв. металлы. – 1995. – № 6. – С. 33-34.
33. Чантурия В.А., Седельникова Г.В. // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 4-9.
34. Михнев А.Д., Рюмин А.Н. // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 41-43.
35. Белобородов В.И., Федотов К.В., Романченко А.А. // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 30-33.
36. Федотов К.В., Леонов С.Б., Сенченко А.Е. // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 56-63.
37. Леонов С.Б., Федотов К.В., Белобородов В.И. и др. // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 10-14.
38. Белобородов В.И., Иестра К.Х. // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 72-76.
39. Федотов К.В., Винокуров // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 53-56.
40. Патент 95108579 Россия.
41. Патент № 2323780 Россия. Б.П. Руднев, Б.К. Дюдин, Е.Ю. Всеславская, Д.А. Клишин.
42. Патент № 2127636 Россия. К.Л. Ястребов, В.Н. Раздолькин, С.А. Прокопьев.
43. Патент № 2038853 Россия. МКл. В 03В 5/56, 5/70, 09.07.95.
44. Орлов Ю.А. и др. // Горный журн. – 1997. – № 11. – С. 57-60.
45. Пат. № 4776833 US. Oct. 11, 1988.
46. Кузькин А.С. // Цветн. металлы. – 2004. – № 3. – С. 41-45.
47. Козин К.Л., Козин Л.Ф. // Заявка на выдачу патента.
48. Маньков В.М., Тарасова Т.Б. // Обогащение руд. – 1999. – № 6. – С. 3-8.

49. Козин Л.Ф., Богданова А.К. // Журн.физ.химии. – 2002. – Т. 76, № 4. – С. 711-720.
50. Битлин Н.В., Лебедев В.И., Чадамба П.В. // Горный журн. – 2000. – № 11-12. – С. 70-71.
51. Парий А.С., Амосов Р.А. // Горный журн. – 1998. – № 5. – С. 33-41.
52. Ikingura J.R., Mutaky M.K.D., Kanatano J.M.J. // Water. Air. And Soil Pollut. – 1997. – Vol.97, № 3-4. – P.P. 209-221; 223-232.
53. Buntentbach S., Shoukry B., Piret N. // Proc. 19th Int. Miner. Process. Conf., San Francisco, Calif. 1995. Vol. 4. – Littleton (Colo), 1995. – P. 87-92.
54. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высокочистой ртути и ее сплавов. – Киев: Наук. думка, 1992. – 559 с.
55. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1964. – 361 с.
56. Lacerda L.D., Salomons W. Mercury in Amazon: Chemical Time Bomb? – A Report sponsored by the Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and Environment. Chemical Time Bomb Project. – 1991. – June. – 48 p.
57. Mercury // Nature (Gr. Brit.). – 1992. – Vol. 357, № 6377. – P. 369.
58. Лебедев В.И., Бурдин Н.В., Меткин В.А. и др. // Горный журн. – 1977. – № 2. – С. 41-43.
59. Mercury // Metal Bull. Mon. – 1995, March. – P. 53-54.
60. Pat. 4913407 US. НКИ 266/148. / Precious metal recovery system // King Barton. – Publ. 03.04.90.
61. Richardson M.J.. // Mining J. – 1991. – Vol. 317, № 8140. – P. 6-7.
62. Тарасова Т.Б., Анохин С.М., Хорошев Н.К. // Цв. металлургия. – 1992. – С. 13-18.
63. Козин Л.Ф. Физикохимия глубокой очистки металлов и металлоидов. – Киев: Наук. думка, 1998. – 883 с.
64. Бывальцев В.Я., Емельянов Ю.Е., Строганов Г.А., Ярош Ю.Б. Цв. Металлы. – 1996. – № 11. – С. 7-8.
65. Еременко Г.Г., Борисенко А.С., Васьков А.С. и др. // Обогащение руд. – 1998. – № 2. – С. 8-14.
66. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1964. – 361 с.
67. Плаксин И.Н. Гидрометаллургия. Избранные труды. М.: Наука, 1972. – 280 с.
68. Rapson W.S. // Gold Bull. – 1988. – № 1. – P. 10-16.
69. Лебедь Н.И., Кулиш Е.А. // Проблемы золотоносности недр Украины. – Киев: Отделение наук о Земле НАН Украины. – 1997. – С. 5-19.
70. Болтухаев Г.И., Соложенкин П.М. // Цветные металлы. – 2009. – № 4. – С. 41-44.
71. Бочай Л.В., Галецкий Л.С., Кулиш Е.А. // Проблемы золотоносности недр Украины. – Киев: Отделение наук о Земле НАН Украины. – 1997. – С. 20-48.
72. Вербицкий В.Н., Комаров А.Н. // Там же. – С. 94-109.

ЛИТЕРАТУРА (к главе 5)

1. Козин Л.Ф., Мелехин В.Т. // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т.77, Вып.10. – С. 1585–1604.
2. Седельникова Г.В. // Минеральные ресурсы России. Экономика управление. – 2001. – №3. – С. 61–66.
3. Бочай А.В., Галецкий Л.С., Кулиш Л.А. // Проблемы золотоносности недр Украины. – Киев: Отделение наук о Земле НАН Украины. – С. 20–48.
4. Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, Металлургия. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2008. – 528 с.
5. Стрытко Л.С. Металлургия золота и серебра. – М.: «МИСИС», 2001. – 336 с.
6. Латыш И.К. Серебро в природе (геохимия и минералогия). – Киев: АртЭ Ко, 1997. – 136 с.
7. Кренделев Ф.П. Металлоносные конгломераты мира. – Новосибирск: изд-во «Наука», 1974. – 239 с.
8. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д. // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 3. – С. 259–264.
9. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. – М.: МИР, 1978. – 368 с.
10. Елютин А.В., Карманников В.П., Изумнов М.С. и др. // Гиредмет – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников. – М.: 2001. – С. 120-129.
11. Козин Л.Ф., Курдюмов Т.А., Манилевич Ф.Д. // Защита металлов. –1999. – Т. 35, № 1. – С. 14-21.
12. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Сапрыкина Т.И. // Там же. – 1999. – Т. 35, № 2, – С. 181-187.
13. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К. // Теор. и эксперим.химия. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 1098-1103.
14. Савицкий Е.М. Сплавы палладия. – М.: Наука, 1967.
15. Савицкий Е.М. Новые металлические сплавы. – М.: Изд-во «Знание», 1967. – 48 с.
16. Тыкочинский Д.С. // Благородные и редкие металлы. Сборник информационных материалов международной конференции «БРМ-94» 19-22 сентября 1994 г., г. Донецк. Часть III. – Донецк, 1994 г.
17. Мамонов С.Н., Ивакова Л.В. // Цветн. металлы. – 2003. – № 6. – С. 21-23.
18. Фазлуллин М.И. // Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Т. 2. Золото. – М.: «Руда и металлы», 2005. – С. 3-18.
19. Лузин Б.С., Гилик В.И. // Физко-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. – 2004. – № 4. – С. 84-88.
20. Кочетков А.Л. // Маркшейдерия и недропользование. – 2005. – № 1. – С. 11-16.
21. Баранов В.Ф. // Горный журн. – 1997. – № 4; Обогащение руд. – 1997. – № 2. – С. 68-71.

22. Седельникова Г.В., Крылова Г.С., Королев Н.И. и др. // Руды и металлы. – 2003. – № 5. – С. 63-65.
23. Никсон Г., Толстов Д.Е. // Горный журн. – 2002. Спец. вып. – С. 125-128, 148.
24. Походенко В.Д., Павлищук В.В. // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – Т. 38. – С. 67-83.
25. Седельникова Г.В. Практика выщелачивания золотосодержащих пород // Горный журнал. – 1996. – № 1-2. – С. 122-124.
26. Строганов Г.А., Цитлидзе К.М., Чечкин В.И. и др. Промышленные испытания технологии кучного выщелачивания золота из окисленных руд. Майского месторождения // Горный журнал. – 1996. – № 4. – С. 39-41.
27. Адышев В.М. Опыт применения кучного выщелачивания в Республике Хакасия // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 199. – № 5. – С. 34-37.
28. Григорьев С.С., Татаринов А.П., Гудков С.С. и др. Кучное выщелачивание благородных металлов из руды месторождения. Комсомольская залежь. – Цветная металлургия. – 1999. – № 10. – С. 10-12.
29. Зырянов М.Н. Кучное выщелачивание золота из предварительно окомкованных руд // Цветные металлы. – 1997. – № 9. – С. 17-19.
30. Седельникова Г.В., Крылова Г.С., Королев Н.И. и др. Кучное выщелачивание – перспективный способ переработки техногенного золотосодержащего сырья // Руды и металлы. – 2000 – № 5. – С. 63-65.
31. Рубцов Ю.И., Рубцова О.П. Экологические аспекты кучного выщелачивания золота цианидным способом // Драгоценные металлы и камни: проблемы добычи и извлечения золота из руд, песков и вторичного сырья. – Иркутск, 1997. – С. 136-140.
32. Седельникова Г.В., Крылова Г.С. Кучное выщелачивание – перспективный способ переработки золотосодержащих кор выветривания // Горный журнал. – 1999. – № 5. – С. 53-55.
33. Пахтанов В.Е., Черных С.И. // Цв. металлургия. – 1997. – № 5-6. – С. 26-44.
34. Садыков Р.Х., Фазлуллин М.И., Рысев В.П. // Горн. журн. – 1994. – № 11. – С. 54-58.
35. Новоселов В.А., Болотова Л.С. // Горн. журн. – 2002. – № 2. – С. 53-56.
36. Телегина Л.Е., Кофман В.Я. // Цв. металлы. – 1984. – № 7. – С. 44-47.
37. Строганов Г.А., Цыкунова Г.В. // Цв. металлы. – 1992. – № 6. – С. 68-70.
38. Минеев Г.Г. // Цв. металлы. – 1985. – № 1. – С. 96-97.
39. Chamderlin P.D. // Gold Forum Technol. and Pract. “World Gold-89”: Proc/ Ist Joint Int. Meet. Between SME and Aus IMN, Reno, Nev., Nov.5-8, 1989. – Littleton, 1989. – P. 225-232.
40. Бубнов В.Л. // Теория и практика добычи полезных ископаемых для комбинированных способов выщелачивания. – Акмола, 1992. – С. 211.
41. Толстов Е.А., Прохоренко Г.А. // Цв. металлы. – 1999. – № 7. – С. 53-56.
42. Сычева М.Н., Горенков Н.Л., Турличкин В.М., Царев В.В. // Горн. журн. – 2001. – № 5. – С. 59-60.

43. Седельникова Г.В. // Горн. журн. – 1996. – № 1-2. – С. 122-124.
44. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
45. Milazzo G., Caroli S. Tables of Standard Potentials. – New York: J. Wiley and Sons, 1978. – 421 p.
46. Guzman L., Chimenos J.M., Fernander M.A. et. al. // Hydrometallurgy. – 2000. – N 1. – P. 185-193.
47. Guzman L., Segara M., Chimenos J.M. et. al. // Hydrometallurgy. – 1999. – N 1. – P. 21-35.
48. Козин Л.Ф., Бережной О.Е., Богданова А.К. // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 296-300.
49. Никсон Г., Толстов Д.Е. // Горн. журн.: Спец. вып. – 2002. – С. 25-28.
50. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 161 с.
51. Turgood C.P., Kirk D.W., Foulker F.R., Graydon W.E. // J. Electrochem. Soc. – 1981. – V. 128, N 8. – P. 1980-1985.
52. Бек Р.Ю., Косолпов Г.В., Шураева Л.И. // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. № 3. – С. 294-299.
53. Хрущева Е.И., Казаринов В.Е. // Электрохимия. – 1986. – Т. 12. Вып. 9. – С. 1262-1263.
54. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Производство растворимости. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.
55. Бывальцев В.Я., Емельянов Ю.Е., Строганов Ю.Б. и др. // Цв. металлы. – 1996. – № 11. – С. 7-8.
56. Лазарова Е., Николов Ц. // Электрохимия. – 1986. – Т. 12. Вып.9. – С. 1217-1220.
57. Herrero E., Buller J.L., Abruna H.D. // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. N 7. – P. 1897-1930.
58. Татаринов А.П., Бывальцев В.Я., Дементьев В.Е. и др. // Цв. металлы, – 1999. – № 3. – С. 28-30.
59. Варенцов В.К. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1984. – № 17/8. – С. 106-120.
60. Batwell J.W. // Mining Eng. (USA). – 1990. – V. 42, N 12. – P. 520.
61. Тедеев М.Н., Толстов Е.А., Кустова Л.А. // Цв. металлы. – 1999. – № 7. – С. 56-58.
62. Лермпан Б.Д., Габдуллин Т.Г., Абсылямов Х.К. и др. // Горн. журн. – 2001. – № 11. – С. 71-73.
63. Лизин Б.С. // Горн. журн. – 2001. – № 11. – С. 78-79.
64. Рудой Г.Н., Голомзик А.И., Бажева Т.А. и др. // Цв. металлы. – 1999. – № 3. – С. 39-40.
65. Тарасова Т.Б., Маньков В.М., Иванов А.Ю. и др. // Горн. журн. – 1996. – № 11-12. – С. 86-88.

66. Пат. 2122593 Россия, МКИ6 С1 С 22 В 11/00. Способ извлечения золота из глинистых руд.
67. Пат. 2124062 Россия, МКИ6 С1 С 22 В 11/00. Способ извлечения золота из глинистых руд.
68. Козин Л.Ф., Богданова А.К. // ЖФХ. – 2002. – Т. 76. № 4. – С. 711-718.
69. Козин Л.Ф., Богданова А.К. // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 37, № 4. – С. 251-255.
70. Пат. 5169503 США, МКИ5 С 25 С 1/00. Способ извлечения благородных металлов из руд.
71. Зырьянов М.Н., Дошлов О.И. // Цв. металлы. – 1995. – № 9. – С. 34-37.
72. Kelsall G.H., Welham N.J., Diaz M.A. // J. Electroanal. Chem. – 1993. – V. 361, N 1. – P. 13-24.
73. Diaz M.A., Kelsall G.H., Welham N.J // J. Electroanal. Chem. – 1993. – V. 361, N 1. – P. 25-38.
74. Edens G/J // Interfas. – 1994. – V. 3, N 2. – P. 45-46.
75. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
76. Николаева Н.М., Еренбург А.М., Антипина В.А. // Изв. СО АН СССР. – 1972. – Вып. 4, № 9. – С. 126-128.
77. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 464 с.
78. Шульман В.М. // Реакционная способность координационных соединений. – М.: Наука, 1976. – С. 20-43.
79. Liebafsky H.A. // J. Am. Chem. Soc. – 1934. – V. 56, N 7. – P. 1500-1505.
80. Фиалков Я.А. Межгалоидные соединения. – Киев: Изд-во АН УССР, 1958. – 395 с.
81. Карапатьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981, – 632 с.
82. Колесников Н.А., Казаков В.Н., Бахтина И.И. и др. // Бюлл. Цв. металлургия. ЦИИИ. – 1968. – № 3 (344).
83. Marsden J. // Int. Gold Mining Newslett. – 1992. – V. 19, N 9. – P. 138-141.
84. Пат. 2119963 Россия, МКИ6 С1 22 В 11/00, 3/06/. Способ извлечения золота из руд и концентратов.
85. Roman M.G.S., Weir D.R. // Gold Forum Technol and Pract. “Word Gold-89”: Proc/ Ist Joint Int. Meet. Between SME and Aus IMM, Reno, Nol., Nov. 5-8, 1989. – Littleton, 1989. – P. 295-304.
86. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. – М.: Металлургия, 1989. – 160 с.
87. Barrett J., Ewart D.K., Hughes M.N., Poole R.K. // J. Int. Biochem. – 1991. – V. 43, N 2-3. – P. 484.
88. Пат. 2087568 Россия, МКИ6 С 22 В 11/00, 3/06/. Способ извлечения благородных металлов из руд и материалов.
89. Пат. 2102507 Россия, МКИ6 С 22 В 11/00, 3/06/. Водный раствор для выщелачивания благородных металлов (варианты).

90. Trindate R.B., Araujo R.V.V., Bardosa J.P. // Proc. 19th Int. Miner. Process Congr., San Francisco, Califm 1995. V. 4. – Littleton (Colo), 1995. – P. 83-86.
91. Dadgar A. // J. of Metals (JOM). – 1989. – V. 41, N 12. – P. 37-41.
92. Пат. 5137700 США, МКИ6 С 01 В 7/14, С 01 G 7/00. Способ выщелачивания золота иод-иодидными растворами.
93. Davis A., Tran T. // Hydrometallurgy. – 1991. – V. 26. – P. 165-177.
94. Jeffrey M.J. // Hydrometallurgy. – 2011. – V. 60. – N 1. – P. 7-16.
95. Пат. 2125107 Россия, МКИ6 С 22 В 11/00, 3/06. Гидрометаллургический процесс восстановления содержания драгоценных металлов из руд драгоценных металлов тиосульфатным выщелачиванием.
96. Hemmati M., Hendrix J.L., Nelson J.H., Milosavljevic E.B. // Extr. Met. 89: Pap. Symp., London 10-13 July, 1989. – London, 1989. – P. 665-678.
97. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов: Зарубежный опыт. – М.: Металлургия. – 1991. – 416 с.
98. Aylmore M.G., Muir D.M. // Miner. and Met. Process. – 2001. – V. 18, N 4. – P. 221-227.
99. Воробьев А.Е., Гладуш А.Д. Геохимия золота: Ресурсы и технологии России. – М.: Изд-во Рос. ун-та дружбы народов, 2000. – 431 с.
100. Сtryжко Л.С. Металлургия золота и серебра. – М.: МИСИС, 2001. – 336 с.
101. Austr. Mining. – 2000. – V. 92, N 9. – P. 44.
102. Randell P.A., Hendrix J.L. // Extr. Met. 81. Symp., London, 21-23 Sept. 1981. – London, 1981. – P. 57-75.
103. Chen Jin, Jiang Tao, Xu Shi // Zhongnan kuangye xueyan xuedao (J. Cent.-S. Inst. min. and Met.). – 1993. – V. 24, N 2. – P. 169-173.
104. Bardosa O., Monhemius Barbosa O., Monhemius A.J. // Precious Metals'89: Proc. Int. Symp. TMS Annu. Meet., Las Vegas, Nev., Febr. 27-March 2, 1988. – Warrenbate (Pa), 1988. – P. 307-339.
105. Jiang Tao, Xu Shi, Chen Jin, // Zhongnan kuangye xueyan xuedao (J. Cent.-S. Inst. min. and Met.). – 1993. – V. 24, N 2. – P. 174-180.
106. Строганов Г.А., Цитлидзе К.М., Соколов В.И. // Горн. журн. – 1996. – № 9-10. – С.101-102.
107. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 390 с.
108. Фиалков Я.А. Межгалоидные соединения. – Киев: Изд-во АН УССР, 1958. – 395 с.
109. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. – М.: Химия, 1995. – 432 с.
110. Янсон Э.Ю. Комплексные соединения. – М.: Высшая школа, 1968. – 175 с.
111. Справочник по электрохимии / Под ред А.М.Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
112. Bratch S.G. // J.Phys. fnd Chem. Ref. Data. – 1989. – Vol. 18, N 1. – P. 1-21.

113. Минералы Украинских Карпат. Оксиды, гидроксиды, хлориды, иодиды, фториды. Под ред Н.П.Щербак. – Киев: Наук. думка, 1995. – 138 с.
114. Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф. // Цв. металлургия. – 1967. – № 24. – С. 8-10.
115. Pat. 5169503 US. МКИ5 С 25 С 1/00 / Process for extracting metal values from ores // D.R. Baughman, R.V. Huff, S.G. Axen. – НКИ 204/105.
116. Зырянов М.Н., Дошлов О.И. // Цв. металлы. – 1995. – № 9. – С. 34-37.
117. Tran T., Davis A., Song J. // Extract. Met. Gold and base Metals/ – Melbourn, 1992. – P. 323-327.
118. Dadgar A., Howarth J. // EPD Congr. 1992: Proc. Symp. TMS Annu. Meet., San Diego, Calif. March 1-5, 1992. – Warrandale (Pa), 1991. – P. 123-136.
119. Murthy D.S.R., Dey M.L., Chowdhury S.K. a.o. // Extract. Met. Gold and Base Metals. – Melboure, 1992. – P. 329-332.
120. Еренбург А.М., Пешевицкий Б.И. // Журн.неорганической химии. – 1969. – Т. 14, № 4. – С. 932-935.
121. Зырянов М.Н. // Изв. Вузов. Цв. металлургия. – 1992. – № 1-2. – С.144-141.
122. Fagan R.K. // Extr. Met. Gold and Base Metals: Proc. Int. Conf., Kalgoorlie, Oct. 26-28, 1992. – Melbourne, 1992. – 137-141.
123. Козин Л.Ф., Данильцев Б.И. // Ж. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 7. – С. 1220–1229.
124. Sergeant R.N., Dadrar A., Shin C.C., Reid K.J. // Precious and Rare Metal Technologies. Proceed. Symp. Precious and Rare Metals Albuquerque, N.M., U.S.A., April 6-8, 1988. – Amsterdam, New York, 1989. – P. 149-156.
125. Mitchell I., Defilippi J., Dunne R. // Extract. Met. Gold and Metals. – Melbourn. – 1992. – P. 153-157.
126. Пахтанов Б.А., Черных С.И. // Цв. металлургия. – 1997. – № 5-6. – С. 26-44.
127. Телегина Л.Е., Кофман В.Я. // Цв. металлы. – 1984. – № 11. – С. 44-47.
128. Пыжов С.С., Макарова С.Н. // Там же. – 1984. – № 11. – С. 25-28.
129. Минеев Г.Г. // Там же. – 1985. – № 1. – С. 96-97.
130. Chamberlin P.D. // Gold Forum Technol. And Pract. – “World Gold-89”: Proc. 1-st Joint Int. Meet. Between SME and Aus IMN, Reno< Nev., Nov. 5-8, 1989. – Littleton, 1989. – С. 225-232.
131. Седельникова Г.В. // Горный журн. – 1996. – № 1-2. – С. 122-124.
132. Мосинец В.Н. // Горный журн. – 1996. – № 1-2. – С. 108-111.
133. Cordoba E.M., Pinson J.E., Pedraza J.E. // Clean Technol. Meneng Ind.^ Proc. 3rd Int. Conf. Clean Technol. Mining Ind., Santiago, May 15-17, 1996. – Conceptcion., 1996. – P. 99-111.
134. Лодейщиков В.В., Скобеев И.К., Жучков И.А. др. // Добыча и обработка руд редких, цветных и благородных металлов. Научные труды Ирриредмета. Вып. 23. – М.: Недра, 1965. – 306-320.

135. Batwell J.W. // Mining Eng. (USA). – 1990. – Vol. 42, N 12. – P. 520.
136. Пути совершенствования технологии переработки золото- и серебросодержащих руд. Обзор. – М.: ВИЭМС, 1987. – 40 с.
137. Телегина Л.Е., Кофман В.Я. // Цв. металлы. – 1984. – № 7. – С. 44-47.
138. Забельский В.К., Воробьев А.Е. // Горный журн. – 1996. – № 1-2. – С. 114-118.
139. Пат. 2096504 Россия, МКИ6 C22 В 11/00 // Способ переработки золото-содержащих руд. / Бывальцев В.Я. – Опубл. 20.11.97., Бюл. № 32.
140. Фазлуллин М.И., Шаталов В.В., Авдонин Г.И., Смирнова Р.Н. // Минеральные ресурсы России. Экономика и Управление. – 2005. – № 3. – С. 52-59.
141. Шило Н.А. Учение о россыпях. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. – 632 с.
142. Амосов Р.А. К оценке потерь мелкого и тонкого золота при лотковом опробовании россыпей / Р.А. Амосов, Т.В. Башлыкова, И.А. Московец // Горный журнал. – 2002. – № 2.
143. Константинов В.М. Тонкое золото россыпей / В.М.Константинов, Г.А.Пельмский // Вести Московского университета, сер. 3. Геология. – 2004. – № 4.
144. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Т.1. – М.: Руда и металлы, 2005. – 431 с.
145. Тимашов В.А., Вагин Э.В.// Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2003. – № 4. – С. 76-82.
146. Назарьев В.А. Проблемы освоения сырьевой базы золота Иркутской области / В.А.Назарьев, В.А.Мордвин // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2001. – № 6.
147. Харитонов Ю.Ф. Техногенные образования Читинской области: технико-экономическая оценка // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2002. – № 6.
148. Федоров В.М. О программе развития золотодобывающей промышленности Республики Саха (Якутия) // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2003. – № 3.
149. Кочетков В.В. Минерально-сырьевая база Хабаровского края: инвестиционный потенциал / В.В.Кочетков, А.А.Екимов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2003. – № 4.
150. Стряпков А.В., Паршина И.Н., Райзман Г.Ф., Ахмадеев Г.В. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2005. № 3. С. 60-65.
151. Подземное выщелачивание полиметаллических руд / Под ред. Н.П.Лаврова. – М.: Изд-во Академии горных наук, 1988. – 446 с.
152. Стряпков А.В., Паршина И.Н., Райзман Г.Ф. и др. // Минеральные ресурсы России. – 2005. – № 3. – С. 60-65.
153. Зырянов М.Н. Хлоридная металлургия золота / М.Н. Зырянов, С.Б. Леонов. – М.: СП «Интермет инжиниринг», 1997. – 288 с.

154. Кучное выщелачивание благородных металлов. – М.: Издательство Академии горных наук, 2001. – 648 с.
155. Миронов Е.В. Отчет о результатах поисковых работ, проведенных в пределах Кумакского золоторудного узла в 1974-1979 гг. / Е.В. Миронов, М.И. Новгородова. – Министерство геологии РСФСР, Оренбургское производственное геологическое объединение «Оренбурггеология», Домбаровская геологоразведочная экспедиция, Буруктальская партия, п. Буруктал, 1980.
156. Дементьев В.Е. Перспективы извлечения золота методом кучного выщелачивания в холодных климатических регионах России / В.Е.Дементьев, А.П.Татаринов, С.С.Гудков, С.Г.Григорьев, И.И.Рязанова // Золотодобыча. – 2000. – № 23. – С. 7-9.
157. Лодейщиков В.В. Подземное выщелачивание золота из руд и песков // Золотодобыча. – 2000. – № 25. – С. 3-4.
158. Седов Н.П. Подземное выщелачивание золота на месторождении Долгий мыс // Золотодобыча. – 2005. – № 77. – С. 7-9.
159. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Под ред. Н.П.Лаверова. – М.: Издательство Академии горных наук, 1998. – 446 с.
160. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И.Бусев, В.М.Иванов. – М.: «Наука», 1973. – 264 с.
161. Гросс Д. Осаждение золота и серебра из цианистых растворов древесным углем / Д. Гросс, В. Скотт. – М.: ГОНТИ, 1938.
162. Шаталов В.В., Фазлуллин М.И. // Цветн. металлы. – 2003. № 5. С. 89-92.
163. Панченко А.Ф., Лодейщиков В.В., Хмельницкая О.Д., Видусов Т.Э. // Горный журн. – 2001. – № 5. – С. 60-62.
164. Фазлуллин М.И. // Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Т. 2. Золото. М.: Руда и металлы. – 2003. – С. 3-18.
165. Меретуков М.А. // Цветн. металлы. – 2011. – № 4. – С. 72-80.
166. Чантурия В.А. // Геология рудных месторождений. – 2003, – Т.45, № 4. – С. 321-328.
167. Зыряннов М.Н. // Цветные металлы. – 1994. – №1. – С. 19-21.
168. Меретуков М.А. // Цветн. металлы. – 2006. – № 7. – С. 35-41.
169. Погребняк Ю.Ф. Золото в природных водах Забайкалья. – М.: Наука, 1983. – 52 с.
170. Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов. – М.: Недра, 1977. – 214 с.
171. Велюханова Т.К., Варшал Г.М., Баранова Н.И., Колотов В.П. Химический анализ морских осадков. – М.: Наука, 1988. – С. 74-81.
172. Ong H., Swanson V. // Quart. Color. School of Mine. – 1969. – Vol. 64, N 1. – P. 395-425.
173. Варшал Г.М. // Геохимия. – 1984. – № 3. – С. 413-418.
174. Шишкина Т.В., Дмитриев С.Н. Золото в природных водах // Отчет 12-90-325 / Объед. ин-т ядерных иссл. – Дубна, 1990. – 22 с.
175. Голева Г.А., Кривенков В.А., Гудзь З.В. // Геохимия. – 1970. – № 6. – С. 744-747.

176. Ломоносов И.С., Гапон А.Е., Дмитриев С.Н. и др. // Сов. геология. – 1986. – № 6. – С. 87-92.
177. Anderson C., Brooks R., Simcock R. // *Gold Bull.* – 1999. – Vol. 32, N 2. – P. 48-51, 58.
178. Lungwitz E. // *Min. J. London.* – 1900. – March. – P. 318. 319.
179. Conn E. // *J. Agric. Food Chem.* – 1969. – Vol. 17. – P. 519-526.
180. Girling C., Peterson P. // *Gold Bull.* – 1980. – Vol. 13. N 4. – P. 151-157.
181. Shiller P., Cook G., Kitzinger A., Wolfi E. // *Radiochem. and Radioanal. Lett.* – 1973. – Vol. 13. – P. 283-286.
182. Blaylock M. // *Environ. Sci. and Technol.* – 1997. – Vol. 31. – P. 860-866.
183. Warren H., Delavault R. // *Geol. Soc. Amer. Bull.* – 1950. – Vol. 61. – P. 123-138.
184. Талипов Р.М., Глушченко В.М., Лежнева Н.Д., Нишанов П.К. // *Узб. геол. журн.* – 1974. – № 4. – С. 168-174.
185. Anderson C., Brooks R., Stewart R., Simcock R. // *Nature.* – 1998. – Vol. 395. – P. 553, 554.
186. Anderson C., Stewart R., Moreno F. et al. // *Inter. Conf. "Gold 2003" – Vancouver (Can.), 2003.* – P. 976-985.
187. Аллер Л. Распространенность химических элементов. – М.: ИЛ, 1963. – 358 с.
188. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
189. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. – Киев: Наук. думка, 2002. – 324 с.
190. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: Проблемы и перспективы. – Киев: Наук. думка, 2006. – 775 с.
191. Щербаков Ю.Г. Геохимия золоторудных месторождений в Кузнецком Алатау и Горном Алтае. – Новосибирск: Наука, 1974.
192. Simpson S., Making Waves // *Sci. Am.* – 199. – V. 281, N 2. – P. 10-18.
193. Анисичкин В.Ф., Лаврентьева М.А., Безбородов А.А., Суслов И.Р. // *Атомная энергия.* – 2005. – Т. 98. Вып. 5, май. – С. 370-379.
194. Шило Н.А. Учение о россыпях. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. – 632 с.
195. Шило Н.А. Расселенные плутоны и некоторые вопросы рудообразования // *Тихоокеанская геология, Новосибирск.* – 1983. – № 6. – С. 63-79; – 1985. – № 2. – С. 3-16; – 1987. – № 1. – С. 120-126.
196. Шило Н.А. Спиралевидное с вихревой структурой термоплазменное облако – колыбель Солнечной системы. В кн.: «Четыре космопланетарные проблемы: от Солнечной системы до Каспия». – М.: Изд. Фонд «Новое тысячелетие», 1997. – С. 5-34.
197. Ларин В.Н. Гипотеза изначально гидридной Земли. – М.: Недра, 1985. – 216 с.
198. Крамаровский Я.М., Течев Е.П. Синтез элементов во Вселенной. – М.: Наука, 1987. – 160 с.

199. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М. «Химия», 1973. – Т. 2. – 688 с.
200. Войткевич Г.В., Федорова Н.Б. Химические элементы в Солнечной системе. – М.: Знание, 1973. – 64 с.
201. Тейлер Р.Дж. Происхождение химических элементов. – М.: Мир, 1975. – 232 с.

ЛИТЕРАТУРА (к главе 6)

1. Костов И., Минчева–Стефанова Й. Сульфидные минералы. – М.: Мир, 1984. – 288 с.
2. Казаченко Ю.А., Коробушкин И.М., Брадинская Е.М., Завьялов Л.Л. // Геология, вещественный состав руд, разработка месторождений. Научн. труды Ирриредмет'а. – Иркутск: Вост–Сиб. книжн. изд–во, 1976. – Вып.28. – С. 36–39.
3. Фридман И.Д. // Цв. металлургия. – 1996. – №. – С. 43–47.
4. Рахимжанов Б.Р., Кунбазаров А.К., Абдурахманов С.А., Насридинов И.Б. // Горн. журн. – 1998. – №8. – С. 60–63.
5. Кротков В.В., Нестеров Ю.В. // 3 Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле», Москва, 1997: Тез докл. пленарн. засед. Т.3. – М., 1997. – С.74.
6. Термические свойства веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ. Вып. I–VI. – 1966. – 1973.
7. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.
8. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. – М.: Мир, 1981. – 576 с.
9. Mitchell Г, Defilippi J., Dunne R. // Extract. Met. Gold and Metals. – Melbourn, 1992. – P. 153 – 157.
10. Меретуков М.Ф., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов: (зарубежный опыт). – М.: Металлургия, 1991. – 415 с.
11. Charkraborti N., Lynch D.C. // Metallurg. Trans. 1983. – Vol. 14, № 2. – P.239.
12. Лодейщиков В.В., Жучков И.А., Смагунов В.Н. и др. // Добыча и обработка руд редких, цветных и благородных металлов. – М.: Недра, 1965. – Т. 13. – С. 331–340.
13. Jia Dian Wu, Fu Zengyou, Zhao Chunpei // Proc. 1–st Int. Conf. Mod. Process Miner. and Miner. Process. Beijing, Sept. 22–25, 1992. – Beijing, 1992. – P. 113.
14. Евдокимов В.И., Дерлюкова Л.Е., Дугельный А.П. // Цвет, металлы. – 1995. – №12. – С. 11–14.
15. Зырянов М.Н., Нивин А.П., // Цвет.мет. – 1972. – №3. – С. 8–9.
16. Глазков Е.Н., Скобеев И.К., Храменко СИ. // Бюл. ЦИИН цветной металлургии. – 1961. – №1(174). – С. 36–38.
17. Жучков И.А., Смагунов В.Н. // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т.44, № 2. – С. 273–282; № 8. – С.1680 – 1688.
18. Колесников Н.А., Казаков В.Н., Бахтина И.И. и др. // Цв. металлургия. – 1968. – № 3 (344). – С. 21–26.
19. Buntentbach S., Shoukry V., Piret N. // Proc. 19th Int. Miner. Process. Conf., San Francisco, Calif. 1995. Vol.4. – Littleton (Colo), 1995. – P. 87–92.

20. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физико–химия и металлургия высокочистого свинца. – М.: Металлургия, 1991. – 224 с.
21. Козин Л.Ф. Амальгамная металлургия. – Киев: Техніка, 1970. – 224 с.
22. Алканцев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. – 116 с.
23. Татаринов А.П., Бывальцев В.Я., Дементьев В.Е. и др. // Цветн. металлы. – 1999. – № 3. – С. 28–30.
24. Пат. 2079562 Россия. МКИ6 С 22 В 11/02, 30/04. Способ переработки полиметаллических руд и концентратов, содержащих благородные металлы, мышьяк, углерод и серу / Э.Л. Хеннафорд, Р.Р. Фернандез, Г. Рамадорей и др. Бюл. – 1997. – № 14.
25. Пат. 2078146 Россия. МКИ6 С 22 В 11/02. Способ обжига металлосодержащих сульфидно–мышьяковистых или сульфидно–золотосодержащих руд или концентратов / У.Л.С. Дюивестейн, М.Р. Ластра. Бюл. – 1997. – № 12.
26. Пат. 2099435 Россия. МКИ6 С 22 В 11/02. Пирометаллургический способ извлечения драгоценных металлов из гравитационных концентратов / С.И. Лолейт, Г.А. Ильченко, Ю.М. Калмыков и др. – Бюл. – 1997. – № 35.
27. Kontopoulos A., Stefanakis M. // Precious Metals'89: Proc. Int. Sympos. TMS ANNu. Meet., Las Vegas, Nevada, February 27 – March 2, 1989. Warrendale (Pa), 1989. – P. 179–209.
28. Aylmore M.G., Graham J. // Extract. Met. Gold and Base Metals. – Melbourne, 1992. – P. 203–210.
29. Abrantes L.V., Costa M.C. // Hydrometallurgy. – 1996. – Vol.40, №1–2. – P. 99–110.
30. Кубасов В.Л. // Цв. металлургия. – 1996. – № 5– 6. – С. 5–6.
31. Licht S. // J. Electrochem./Soc. – 1988. – Vol. 135, №12. – P. 2971–2975.
32. Справочник по электрохимии. Под. ред. А.М.Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
33. Добош Д. Электрохимические константы. – М.: Мир, 1980. – 367 с.
34. Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. – Алма–Ата: Наука, 1975. – 327 с.
35. Соболев С.И., Горячкин В.И., Нелень И.М. и др. // Металлургия цветных металлов. Научн. тр. Гинцветмета. – 1969. – №29. – С. 137–146.
36. Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Манилевич Ф.Д. // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т.69, №3. – С. 448–459
37. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
38. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. // Журн. прикл. химии. – РЕАКЦ, ЭЛ–3
39. Паддефет Р. Химия золота. – М.: Мир, 1982. – 261 с.
40. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
41. Капустинский А.Ф. Докл. АН СССР. – 1940. – Т.28, № 2. – С. 144–147.
42. Грейвер Т.Н. // Изв. ВУЗ'ов. Цв. металлургия. – 1967. – № 5. – С. 44–51.
43. Verhoogen J. // Econ. Geol. – 1938. – Vol. 33, № 1. – P. 34–51.

44. Смит Ф.Г. Физическая геохимия. — М.: Недра, 1968. — 476 с.
45. Огородников Ю.И., Пономарева Е.И. Электровыщелачивание халькогенных материалов. — Алма-Ата: Наука, 1983. — 176 с.
46. Набойченко С.С. // Цв. металлы. — 1992. — №6. — С. 27–30.
47. Pat. 5071477 USA. Int/Cl.5 C 22 B 3/44/. Process for recovery of gold from refractory ores // K.G. Thomas, H.J. Pieterse, R.E. Brewer, K.S. Fraser. —Publ. 10.12.1991.
48. А.с. 1790230 СССР. МКИ6 С 22 В 7/00. Способ комплексной переработки пиритных огарков / В.Г. Литвиненко, Л.Т. Вереитенова, В.А. Горбунов. — Бюл. № 8.
49. Pesic B., Smith B.D., Sergeant R.H. // EPD Congr. 1992: Proc. Symp. TMS Annu. Meet., San Diego, Calif., March 1–5, 1992.— Warrandale (Calif.), 1991. — P. 223–237.
50. Лаптев Ю.В., Сиркис А.Л., Колонии Г.Р. Сера и сульфидообразование в гидрометаллургических процессах. — Новосибирск: Наука, —1987. — 160 с.
51. Исабаев СМ., Пашинкин А.С, Мильке Э.Г. и др. Физико–химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений. — Алма-Ата: Наука, 1986. — 184 с.
52. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. // Химия в интересах устойчивого развития. — 1997. — Т.5, Вып. 3. — С. 221–258.
53. Shenberger D.M., Barnes H.L. // Geochim. et cosmochim. acta. — 1989. — Vol.53, №2. — P. 269–278.
54. Пат. 2040586 Россия, МКИ6 С 22 В 11/00. Способ извлечения благородных металлов из арсенопиритных руд и концентратов / А.П. Яковлев, В.М. Баранов, В.А. Нерпов. — Бюл.21.
55. Кунаев А.М., Ни Л.П., Польшанский И.Р. // Комплексная переработка минерального сырья методами щелочной металлургии. Июнь 1987 г. Алма-Ата. — Алма-Ата, 1987. — С. 4–14.
56. Польшанский И.Р., Милотина Н.А. // Химия и технология тиосолей некоторых металлов. — Алма-Ата: Наука, 1967. — С. 3–13.
57. Польшанский И.Р., Демченко Р.С. // Перспективы металлургии тиосолей. — Алма-Ата: Наука, 1970. — С. 3–12.
58. Польшанский И.Р., Кунаев А.М., Демченко Р.С. // Щелочная металлургия цветных металлов. — Алма-Ата: Наука, 1981 . —С. 109–110.
59. Кунаев А.М., Ни Л.П., Польшанский И.Р. // Комплексная переработка минерального сырья методами щелочной металлургии. Июнь 1987 г. Алма-Ата. Тез. докл., Секция 1. — Алма-Ата: Наука, 1987. — С.4–14.
60. Польшанский И.Р., Лага В.А. // Комплексная переработка минерального сырья методами щелочной металлургии. Июнь 1987 г. Алма-Ата. Тез. докл., Секция 2. — Алма-Ата: Наука, 1987. — С. 28–29.
61. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. — М.; Металлургия, 1994. — 241 с.

62. Семенов В.Я., Горностаева Т.Д., Михнев А.Д. и др. // Шелочная металлургия цветных металлов. – Алма-Ата: Наука, 1981. – С. 193–194.
63. Воинов В.Н., Балдина Н.С., Ищенко Н.В. // Там же. – С. 180–181.
64. Соболев С.И., Тимошенко Э.М. // Цв. металлы. – 1992. – № 5. – С. 8–10.
65. Пат. 2034062 Россия. МКИ6 С 22 В 11/00, 11/08. Способ извлечения благородных металлов из пиритных огарков // И.П. Смирнов, Л.И. Водолазов, Г.Ф. Иванов и др. Оpubл. 1995. – Бюл. №12.
66. Пат. 2110593 Россия. МКИ6 С 22 В 11/02. Способ переработки упорных золотомышьяковых руд и концентратов // М.Г. Васильев, С.Г. Бахвалов, В.М. Васильев. – Бюл. 1998. – №13.
67. Польшваный И.Р., Гайворонский А.Г. Основы применения кислорода при агломерации свинцовых концентратов. – Алма-Ата: Наука, 1969. – 236 с.
68. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. – Киев: Наук, думка, 1989. – 464 с.
69. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. В 2–х том. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
70. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. В 2–х том. – М.: Металлургия, 1970. – Т. 1. – 456 с; Т. 2. – 472 с.
71. Машурьян В.Н., Борисова А.Г., Струкова Н.А. // Цветн. металлы. – 1986. – №3. – С. 36–37.
72. Григорьян Г.Б., Арутюнян Ф.Г., Петросян Ю.Г. // Цв. металлы. – 1973. – №10. – С. 17–19.
73. Гучетль И.С., Друкер Е.Я., Баришников И.Ф. Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов. – М.: Цветметинформация, 1972. – 57 с.
74. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Мусин Д.Ю. // Там же. – 1999. – №3. – С. 24–28.
75. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Маценко Ю.А. // Там же. – 1997. – №11–12. – С. 31–35.
76. Лодейщиков В.В. Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом. – М.: Металлургия, 1973. – 200 с.
77. Исакова Р.А., Нестеров В.Н., Челохсаев Л.С. Основы вакуумной пиротермической полиметаллического сырья. – Алма-Ата: Наука, 1972. – 255 с.
78. Храпунов В.Е., Челохсаев Л.С., Исакова Р.А. и др. // Цв. металлы. – 1993. – № 4. – С. 9–11.
79. Зырянов М.Н., Батанова Г.И. // Изв. ВУЗ'ов. Цв. металлургия. – 1987. – № 6. – С. 70–73.
80. Зырянов М.Н., Хлебникова Г.А., Кренев В.А. // Журн. неорг. химии. – 1973. – Т. 18, вып. 4. – С. 918–920.
81. Зырянов М.Н., Хлебникова Г.А., Михайлов Б.Н. // Изв. ВУЗ'ов. Цв. металлургия. – 1970. – № 4. – С. 60–63.
82. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1979. – 260 с.
83. Бавдик Н.В., Зырянов М.Н., Хлебникова Г.А. // Изв. ВУЗ'ов. Цв. металлургия. – 1987. – № 5. – С. 66–69.

84. Лебедев Б.Н., Сажин Ю.Г. Хлоридовозгонка один из способов комплексной переработки золото-мышьяковых концентратов. В сб. Комплексная переработка полиметаллического сырья. – М: Металлургия, 1965. – С. 309–315.
85. Зырянов М.Н., Нивин А.П. // Цв. металлы. – 1971. – № 2. – С. 24–25.
86. Зырянов М.Н., Нивин А.П., Полетаев С.В. // Цв. металлы. – 1971. – № 5. – С. 34–36.
87. Зырянов М.Н., Нивин А.П. // Изв. ВУЗ'ов. Цв. металлургия. – 1975. – № 3. – С. 66–69.
88. Зырянов М.Н., Бавдик Н.В. // Цв. металлы. – 1988. – № 2. – С. 31–34.
89. Зырянов М.Н., Хлебникова Г.А., Малова А.С. // Изв. ВУЗ'ов. Цв. металлургия. – 1971. – № 6. – С. 52–53.
90. Зырянов М.Н., Дошлов О.И. // Цвет. металлы. – 1996. – № 7. – С. 22–23.
91. Бавдик Н.В., Зырянов М.Н., Хлебникова Г.А. // Изв. ВУЗ'ов. Цв. металлургия. – 1987. – № 4. – С. 59–61.
92. Пат. 2113526 Россия. МКИ6 С 22 В 11/02; 11/06; 1/08. Способ переработки упорных руд благородных металлов / С.Ф. Винокуров, В.Г. Хитров. – Бюл. – 1998. – № 17.
93. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. – М.: Металлургия, 1989. – 160 с.
94. Малинина Е.А. // Цв. металлургия. – 1987. – №3. – С. 92–94.
95. Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. – М.: Недра, 1982. – 288 с.
96. Фридман И.Д., Савари Е.Е. // Цв. металлы. – 1985. – №1. – С. 93–96.
97. Малинина Е.А. // Там же. – 1988. – №3. – С. 31–33.
98. Пат.2089637 Россия, С1, 6 С 22 В 11/08, 11/00. Способ переработки золотомышьяковистых концентратов // О.Д. Хмельницкая, А.Ф. Панченко, О.В. Ланчакова. – Оpubл. 10.09.97. – Бюл.№ 25.
99. Livesey–Goldblatt E., Norman E., Livesey–Goldblatt D.R. // Resent Progress in Biohydrometallrgy / Eds. G. Rossi and A.E. Torma. Assoc. Miner. Sarda–Iglesias, Italy.–1983. – 627 p.
100. Scot P.D., Winby R., Pinches A. a.o.// 22 Conf. пае, Acapulco, 14–18 oct., 1997: Mem.trab. teen. T.2 / A.I.M.M.G.M., A.C. (Asoc.ing. minas, met. y geol. Mex., A.C.). – [Acapulco], 1997. – P.451–484.
101. Кузнецова Э.Г. // Успехи микробиологии. – 1970. – №6. – С. 153–???
102. Barbie F., Savic Г, Grbavcic M. a.o. // Miner. slov. – 1996. – Vol, №5. – С. 371–374.
103. .Dwivedy K.K., Mathur A.K. // Hydrometallurgy. – 1995. –Vol. 38, №1.–P.99–109.
104. Magne R., Berhtelin J. // C.r. Acad. sci. Paris. – 1974. – Vol. 276, №19. – P. 2625–2628.
105. Berhtelin J., Dommergues Y. // Rev. Ecol. Biol. – 1972. – Vol. 8, №3. –P. 397–400.

106. Silverman M.P., Munoz E.F. // *Appl. Microbiol.* – 1971. – Vol.22, №5. – P. 923–930.
107. Овчаренко Ф.Д., Перцов Н.В., Ульберг З.Р. и др. // *Коллоидный журн.* – 1987. – Т. 49, № 5. – С. 898–902.
108. Овчаренко Ф.Д., Перцов Н.В., Ульберг З.Р. // *Физико–химическая механика и лиофильность дисперсных систем.* – Вып. 17. – Киев: Наук, думка, 1985. – С. 96–103.
109. Овчаренко Ф.Д., Ульберг З.Р., Гарбара С.В. и др. // *Докл. АН СССР.* – 1985. – Т. 284, №3. – С. 711 – 713.
110. Овчаренко Ф.Д., Ульберг З.Р., Гарбара С.В. и др. // *Докл. АН УССР.* – Сер Б. 198. – № 1. – С. 44–45.
111. Ульберг З.Р., Овчаренко Ф.Д., Баженов Ю.Ф., Степаненко В.Г. // *Доп. АН УРСР. Сер. Б. Геол. та бюл. науки.* – 1988. – № 2. – С. 75–78.
112. Ульберг З.Р., Карамушкина В.И., Духин А.С., Овчаренко Ф.Д. // *Докл. АН СССР.* – 1989. – Т. 303, № 3. – С. 738–741.
113. Овчаренко Ф.Д., Ульберг З.Р., Духин А.С. и др. – *Успехи совр. биол.* – 1991. – Т.3. – С.276–287.
114. Открытие №361, см. Реестр СССР, 1989 г.
115. Овчаренко Ф.Д., Ульберг З.Р., Перцев Н.В. // *ЖФХО им. Д.И. Менделеева.* – 1989. – Т. 34, № 2. – С. 159–166.
116. Овчаренко Ф.Д., Перцов Н.В., Ульберг З.Р. // *Физико–химическая механика и лиофильность дисперсных систем.* – Вып. 17. – Киев: Наук, думка, 1985. – С.96–103.
117. 948897 СССР, МКИ С 02 F 3/34. Способ извлечения золота из воды / Н.В. Перцев, З.Р. Ульберг, Л.Г. Марочко и др. – *Бюл.* №29.
118. СССР, МКИ С 02 F 3/34. Способ извлечения золота из шламистых золотосодержащих руд / М.Х. Жилина, Н.В. Перцев, А.М. Шильников. – *Бюл.* № 26.
119. 1690321 СССР, МКИ С 02 F 3/34. Способ извлечения золота из минеральных суспензий / Ф.Д. Овчаренко, З.Р. Ульберг, Н.В. Перцев и др. – *Бюл.* № 41.
120. Fujita T., Kogita H., Mamiya M., Talyen W. // *Proc. 19th Int. Miner. Process Congr.*
121. San Francisco, Calif., 1995. – Vol. 4. – Littleton (Colo), 1995. – С. 109–113.
122. Attia X., Lichfield S., Vaaler L. // *World Equipt.* – 1984. – V. 8., N 7. – P. 80 – 83.
123. Torma A.E., Oolman T. // *Int. mater. rev.* – 1992. – №4. – С. 187–193.
124. Каравайко Г.И., Аслануков Р.Я., Панин В.В. и др. // *Горный журн.* – 1996. – № 1–2. – С.120–122.
125. Pat. US. 5152969 / Kleid D., Kohr W.
126. Лодейщиков В.В., Муллов В.М. // *Цв. металлы.* – 1995. – №1. – С. 22–24.
127. Scot P.D., Winby R., Pinches A. a.o. // 22 Conf. пае, Acapulco, 14–18 oct., 1997. Mem. trab. teen. T.2/A.I.M.M.G.M., A.C.(Asoc.ing. minas, met. у 1. Mex., A.C.). – [Acapulco], 1997. – P.451–484.

128. Заявка 2612200, Франция, МКИ⁴ С 22 В 11/04).
129. Detnopoluos G.P., Papangelakis V.G. // CIM Bull. – 1989. – Vol.82. № 931. – P. 85–91.
130. Лодейщиков В.В. // Цв. металлургия. – 1993. – №2. – С.4–9.
131. Prokopenko V.A., Ulberg Z.R., Pertsov N.V. // Demilitarization of Munitions. Eds. V.N.Baryakhtar V.H., Rosendorfer T. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997. – P. 91–96.
132. Pat. 5013359 USA. Int. CI.5 C22B 11/00; B03D 1/00. Process for recovering gold from refractory sulfidic ores. / K.J. Fair, G.Van Weert, J.C. Schneider. Publ. May 7, 1991.
133. Пат. 5147618 США, МКИ5 С 01 П 7/00, С 22В 3/06. Touro F.J., Wiewiorowski T.K. – Publ. 07.05.91.
134. Горбунов П.Д., Емельянов Ю.Е., Карпухин А.И. // Цветн. металлы. – 1993. № 4. – С. 7–8.
135. Pat. 4979986 USA / Hill David L., Brunk Kenneth A. – Publ. 25.12.90.
136. Linge H.G. // Extract. Met. Gold and Base Metals. – Melbourne, 1992. – P. 339–343.
137. А.С. 1822436, СССР, МКИ4 С22 В 11/ 00. Способ переработки упорных золото–серебряных пирит–арсенопиритовых концентратов // С.Н. Россовский. – Бюл. 22. 1993.
138. Пат. 624286 Австралия, МКИ5 С 22 В 003/06. Kenna Craig Clinton: Cra Services Ltd. – Publ. 04.06.92.
139. Mao Anzhand, Qiu Guanzhou, Deng Zhenling a.o. // J. Cent. S. Univ. Technol. – 1997. –Vol. 4, № 2. – P. 92–95.
140. Воган Д., Крейг Дж, Химия сульфидных минералов. – М.: Мир, 1981. – 576 с.
141. Термические свойства веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ. Вып. I– VI . 1966–1973.
142. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.
143. Проблемы кучного выщелачивания // Экспресс информация. Зарубежный опыт. – М.: ВИЭМС, 1989. – Вып.8. – 11с.
144. Mitchell I., Defilippi J., Dunne R. // Extract. Met. Gold and Metals. – Melbourn, 1992. – P.153–157.
145. Меретуков М.Ф., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов: (зарубежный опыт). – М.: Металлургия, 1991. – 415 с.
146. Charkraborti N., Lynch D.C. // Metallurg. Trans. – 1983. – Vol. 14, № 2. – P. 239.
147. Vian A., Iriarte C, Romero A. // Ind. Engng. Chem. Process Design. Development. – 1963. – Vol. 2, № 3. – P. 214.
148. Лодейщиков В.В. Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом. – М.: Металлургия, 1973. – 200 с.
149. Jia Dian Wu, Fu Zengyou, Zhao Chunpei // Proc. 1–st Int. Conf. Mod. Process Miner. and Miner. Process. Beijing, Sept. 22–25, 1992. – Beijing, 1992. – P. 113.

150. Дементьев Н.А., Бывальцев В.Я., Емельянов Ю.Е., Гудков С.С. // Цв. металлы. – 1996. – № 3. – С.7–9.
151. Kontopoulos A., Stefanakis M. // "Precious Metals" 79. Int. Sympos. Las Vegas, Nevada, February 27 – March 2, 1989. – P. 179 – 209.
152. Aylmore M.G., Graham J. // Extract. Met. Gold and Base Metals. – Melbourne, 1992. – P. 203–210.
153. Масленицкий И.Н., Барышников И.Ф., Фролов АТ. и др. // Основы металлургии. Т.5. М.: Металлургия, 1968. – С. 206–321.
154. Graham J., Fletcher A., Walker G., Aylmore M. // Extract. Met. Gold and Base Metals: Proc. Int. Conf. Extract. Met. Gold and Base Metals, Kalgoorlie, Oct. 26–28. – Melbourne, 1992. – P. 441– 443.
155. Linge H.G. // Extract. Met. Gold and Base Metals. – Melbourne, 1992. – P. 339–343.
156. Зырянков М.Н. // Цветные металлы. – 1992. – №9. – С. 26-27.
157. Овчаренко Ф.Д., Ульберг З.Р., Гарбара С. В. и др.// Докл. АН УССР. – Сер Б. 198. – N 1. – С. 44–45.
158. Attia X., Lichfield S., Vaaier L. // World Equipt. – 1984. – V. 8, N 7. – P. 80–83.
159. Pat. US. 5152969 / Kleid D., Kohr W.
160. Заявка 2612200, Франция, МКИ4 С 22 В 11/04.
161. Demopoluos G.P., Papangelakis V.G. // CIM Bull. – 1989. – Vol. 82, № 931. – P. 85–91.
162. Borovec Z. // Rudy. – 1991. – Vol. 39, № 9–10. – P. 172–179.
163. Barter J. a.o. // Extract. Met. Gold and Base Metals. – Melbourne, 1992. – P. 113–119.
164. Горбунов П.Д., Емельянов Ю.Е., Карпучин А.И. // Цв. металлы. – 1993. – № 4. – С. 7–8.
165. Храпунов В.Е., Челохсаев Л.С. и др. // Цв. металлы. – 1993. – № 4.– С. 9–11.
166. А.С. 1822436, СССР, МКИ4 С22 В 11/00. Способ переработки упорных золото–серебряных пирит–арсенопиритовых концентратов // С.Н. Россковский. – Бюл. 22. 1993.
167. Jacobson R.N., Murphy J.W. // Precious and Rare Metal Technologies. Proceed. Symp. Precious and Rare Metals Albuquerque, N.M., U.S.A., April 6–8, 1988. – Amsterdam, New York, 1989. – P. 157 –174.
168. Fagan R.K. // Extract. Met. Gold and Base Metals: Proc. Int. Conf. Extract. Met. Gold and Base Metals, Kalgoorlie, Oct. 26–28. – Melbourne, 1992. – P. 315–322.
169. Sergent R.N., Dadgar A., Shin C.C., Reid K.J. // Precious and Rare Metal Technologies. Proceed. Symp. Precious and Rare Metals Albuquerque, N.M., U.S.A. April 6–8, 1988. – Amsterdam, New York, 1989. – P. 149–156.

170. Fagan R.K. // Extract. Met. Gold and Base Metals: Proc. Int. Conf. Extract. Met. Gold and Base Metals, Kalgoorlie, Oct. 26–28. – Melbourne, 1992. – P. 137–141.
171. Vinals J., Nunes C, Carrasco J. // Hydrometallurgy. – 1991. – Vol. 26. – P. 179–199.
172. Kelsall G.H., Welham N.J., Diaz M.A. // J. Electroanal. Chem. – 1993. – Vol. 361, № 1. – P. 13–24.
173. Diaz M.A., Kelsall G.H., Welham N.J. // Ibid. – 1993. – Vol. 361. № 1. – P. 35–38.
174. Dadgar A. "Precious Metals" 79. Int. Sympos. Las Vegas, Nevada, February 27 –March 2, 1989. – P. 227–240.
175. Pat. 5169503 USA, МКИ4 С 25 С 1/00. Baughman D.R., Huff R.V., Axen S.G.
176. Zegarra C.R., Huyhua J.C, Gundiler I.H. // Precious and Rare Metal Technologies. Proceed. Symp. Precious and Rare Metals Albuquerque, N.M., U.S.A. April 6–8, 1988. –Amsterdam, New York, 1989. – P. 209–223.
177. Lu Dajun, Bai Guanghui. // Hydrometallurgy. – 1992. – Vol.28. – P. 95–109.
178. Caldeira C., Ciminelli VST.// XVII Int. Mineral Processing Congress. – Sydney, 1993. – Parkville, 1993. – P. 1123–1128.
179. Murthy D.S. R., Dey M.L, Chowdhury S.K.R. a.o. // Extract. Met. Gold and Base Metals: Proc. Int. Conf. Extract. Met. Gold and Base Metals, Kalgoorlie, Oct. 26–28. – Melbourne, 1992. – P. 329–332.
180. Wyslouzll D.M. // Proc. 1–st Int. Conf. Hydromet., Beijing, Sept. 22–25, 1988: ICHM'88. –Beijing; Oxford etc., 1989. – P. 506–512.
181. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Ленинград: Химия, 1979. – 161 с.
182. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Справочник. – Ленинград: Химия, 1987. – 192 с.
183. Mining J. – 1995. – Vol. 324, № 8326. – P.355.
184. JOM. – 1994. – Vol. 46, № 4. – P. 38.
185. Int. Gold Mining Newslett. – 1992. – Vol. 19. № 2. – P. 22–23.
186. Mining J. Gold Serv. Int. Quart. – 1992. – Vol. 35, № 4. – P.73.
187. Gooding K. // Financial Times. Stptember 4, 1996.
188. Пути совершенствования технологии переработки золото– и серебро-содержащих руд. Обзор. – М.: ВИЭМС, 1987. – 40 с.
189. Foo K.A. // Gold Forum Technol. and Pract. – World Gold –89: Prod Joint int. Meet. Between SME and IMW. Reno, New., Nov.5–8, 1989. – Littleton (Colo), 1989. – P. 233–250.
190. Metal Bull. – 1990. – № 7488. – P. 13.
191. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных IX водах. – Ленинград: Химия, 1979. –161 с.
192. эедерий О.Г., Любимов А.С, Холманских Ю.Б. и др. // Цветные металлы. – 1977. – №6. – С.48–49.

193. Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Манилевич Ф.Д. // Ж. прикл. химии. – 1996. – Т. 69, № 3. – С. 448–459.
194. Лурье Ю.Ю. Миненко А.Н. // Зав.лаб. – 1957. – Т.23. №7. – С.785–786.
195. Холманских Ю.Б., Любимов А.С, Сытникова Н.К. и др. // Цветные металлы. – 1976. – № 8. – С. 38–40.
196. Холманских Ю.Б., Любимов А.С, Передерий О.Г. и др. // Цветные металлы. – 1976. – № 11. – С. 26–28.
197. Григорьев Ю.О., Тюрин Н.Г., Пушкарев В.В. и др. // Журн. физ. химии. – Т. 50, вып 4. – С. 1004–1006.
198. Григорьев Ю.О., Тюрин Н.Г., Передерий О.Г. и др. // Цв. металлы. – 1976. – № 11. – С. 82–83.
199. Передерий О.Г., Любимов А.С, Смирнов Л.А. и др. // Цв. металлы. – 1976. – № 11. – С. 26–28.
200. Антипов А.Н., Тюленева Л.И., Тюленев Г.В. и др. // Цветн. металлургия. Бюл.ЦНИИЭИЦМ. – 1978. – № 14. – С. 44–45.
201. Экономическая энциклопедия. Т.1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 204 с.
202. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др. Свойства анических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
203. Кумок В.Н., Кулешова СМ., Карабин Л.А. Произведения юрности. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.
204. Герлах К.Дж., Павлек Ф.Е. // Гидрометаллургия, М.: Металлургия, 1971. – С. 99–114.
205. Шокол А.А., Козин Л.Ф. // Журн. неорг. химии. – 1959. – Т. 4, № 7. – С. 1687–1691.
206. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
207. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
208. Кабанова Л.М., Пономарев В.Д. // Научн. труды. Алтайский горно-металлургический НИИ. – 1956. – Вып.3. – С.136–156.
209. Антипов Н.И. // Цвет. металлы. – 1996. – № 4. – С. 56–59.
210. Тюрин Н.Г. Цвет. металлы. – 1975. – № 5. – С. 84– 85.
211. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физико–химия и металлургия высоко-чистого свинца. – М.: Металлургия, 1989. – 224 с.
212. Грейвер П.Н. // Изв. ВУЗ'ов. Цв. металлургия. – 1967. – № 5. – С.44–51.
213. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. – 244 с.
214. Рцхиладзе В.Г. Мышьяк. – М.: Металлургия, 1969. – 190 с.
215. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. Т.3. – М.: Химия, 1964. – 1008 с.
216. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. – М.: Мир, 1978. – 559 с.

217. Симоне К.С. // Гидрометаллургия. – М.: Metallurgy, 1971. – С.256–280.
218. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. – М.: Мир, 1984. – 480 с.
219. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических соединений в воде. Справочник.– Л.: Химия, 1972. – 246 с.
220. Козин Л.Ф. Физико–химические основы амальгамной металлургии. – Алма–Ата: Наука, 1964. – 361 с.
221. Козин Л.Ф. Амальгамная металлургия, – Киев: Техника, 1970. – 270 с.
222. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. – Алма–Ата: Наука, 1973. –270 с.
223. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б., Термодинамика бинарных амальгамных систем. – Алма–Ата: Наука, 1977. – 344 с.
224. Марков Б.Ф., Волков С.В., Присяжный В.Д., Козин Л.Ф., Подафа Б.П. и др. Термодинамические свойства расплавов солевых систем. Справочное пособие. – Киев: Наукова думка, 1985. – 172 с.
225. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1985. – 464 с.
226. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физико–химия и металлургия высокочистого свинца. – М.: Metallurgy, 1991. – 224 с.
227. Козин Л.Ф. Физико–химия и металлургия высокочистой ртути и ее сплавов. – Киев: Наукова думка, 1992. – 560 с.
228. Морачевский А.Г., Шестеркин И.А., Буссе–Мачукас В.Б., Клебанов Е.Б., Козин Л.Ф. Натрий. Свойства, производство, применение. – Санкт–Петербург: Химия, 1992. – 307 с.
229. Новоселова Ф.В., Глазов В.М., Смирнова Н.А., Морачевский А.Г., Козин Л.Ф., Регель А.Р. и др. Термодинамика и материаловедение полупроводников. – М.: Metallurgy, 1992. – 392 с.
230. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. Том 1. Химические и электрохимические методы глубокой очистки. – Киев: Наукова думка, 2002. – 542 с.
231. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. Том 2. Физико–химические и кристаллизационные методы глубокой чистки. – Киев: Наукова думка, 2003. – 351 с.
232. Аллер Л. Распространенность химических элементов. – М.: ИЛ, 1963. – 358 с.
233. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
234. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. – Киев: Наук. думка, 2002. – 324 с.
235. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: Проблемы и перспективы. – Киев: Наук. думка, 2006. – 775 с.

236. Щербаков Ю.Г. Геохимия золоторудных месторождений в Кузнецком Алатау и Горном Алтае. – Новосибирск: Наука, 1974.
237. Simpson S., Making Waves // *Sci. Am.* – 199. – V. 281, N 2. – P. 10-18.
238. Анисичкин В.Ф., Лаврентьева М.А., Безбородов А.А., Суслов И.Р. // *Атомная энергия.* – 2005. – Т. 98. Вып. 5, май. – С. 370-379.
239. Шилов Н.А. Учение о россыпях. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. – 632 с.
240. Шилов Н.А. Рассленные плутоны и некоторые вопросы рудообразования // *Тихоокеанская геология, Новосибирск.* – 1983. – № 6. – С. 63-79; – 1985. – № 2. – С. 3-16; – 1987. – № 1. – С. 120-126.
241. Шилов Н.А. Спиралевидное с вихревой структурой термоплазменное облако – колыбель Солнечной системы. В кн.: «Четыре космопланетарные проблемы: от Солнечной системы до Каспия». – М.: Изд. Фонд «Новое тысячелетие», 1997. – С. 5-34.
242. Ларин В.Н. Гипотеза изначально гидридной Земли. – М.: Недра, 1985. – 216 с.
243. Крамаровский Я.М., Течев Е.П. Синтез элементов во Вселенной. – М.: Наука, 1987. – 160 с.
244. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М. «Химия», 1973. – Т. 2. – 688 с.
245. Войткевич Г.В., Федорова Н.Б. Химические элементы в Солнечной системе. – М.: Знание, 1973. – 64 с.
246. Тейлер Р.Дж. Происхождение химических элементов. – М.: Мир, 1975. – 232 с.

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ.....	2
ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ГЛАВА 1. Производство и потребление золота и серебра в мире	9
1.1. Физико-химические свойства и применение золота и серебра в промышленности и ювелирных изделиях	9
1.2. Добыча золота и серебра, спрос и потребление	17
1.3. Спрос и предложение благородных металлов	50
1.4. Производство золота и серебра в мире и в странах СНГ	52
Литература (к главе 1)	703
ГЛАВА 2. Сырьевая база благородных металлов – золота и серебра	59
2.1. Распространенность благородных металлов и генезис рудообразования	59
2.2. Золото-полиметаллические месторождения Береговского рудного поля Карпатского региона	95
2.3. Карпатско-Добружинско-Крымский рудный регион	122
2.4. Украинский кристаллический щит	140
2.5. Золотоносность Припятско-Днепровско-Донецкого авлакочена	186
2.6. Днепровско-Донецкий регион (ДДРБ)	201
2.7. Рудные регионы мира и стран СНГ	209
Литература (к главе 2)	705
ГЛАВА 3. Химические и электрохимические свойства золота и серебра	232
3.1. Химические и электрохимические свойства золота и его соединений	232
3.2. Химические и электрохимические свойства серебра и его соединений	257
3.3. Кинетика и механизм электродных процессов, электроосаждение и растворение многовалентных благородных металлов	270
3.4. Сверхчистые благородные металлы и технический прогресс	273
Литература (к главе 3)	712
ГЛАВА 4. Гравитационные методы переработки руд и золото- и серебросодержащих концентратов	277
4.1. Гравитационные методы переработки руд с получением золото- и серебросодержащих концентратов	277
4.2. Гравитационные концентраторы «Нельсона»	292

4.3 Новый тип гравиконцентратора с искусственно уменьшенной плотности среды для разделяемых компонентов (увеличение удельного веса разделяемых частиц, например, золота)	337
4.4. Закономерности гравитационного обогащения.....	355
4.5. Традиционные методы количественного минералогического анализа	359
Литература (к главе 4)	717
ГЛАВА 5. Геотехнологии и гидрометаллургические технологии извлечения золота из золотосодержащих руд и концентратов	386
5.1. Кучное выщелачивание золотосодержащих руд	386
5.2. Подземное выщелачивание золотосодержащих руд	459
5.3. Биоагротехнологии производства золота и серебра на полях и плантациях	497
Литература (к главе 5)	720
ГЛАВА 6. Технологии извлечения золота из арсенопиритных руд.....	508
6.1. Арсенопиритные руды и методы их переработки	508
6.2. Окислительный обжиг арсенопиритных руд.....	512
6.3. Автоклавное окисление арсенопиритных и сульфидных руд	545
6.4. Пирометаллургические процессы извлечения золота из арсено-пиритных руд и концентратов	575
6.5. Бактериальное окисление арсенопиритных концентратов	594
6.6. Кислотное и щелочное вскрытие арсенопиритных концентратов и другие методы.....	616
6.7. Технологии и экономические показатели переработки арсенопиритных золото- и серебросодержащих руд.....	633
6.8. Окислительный обжиг	638
6.9. Автоклавное окисление арсенопирита	645
6.10. Бактериальное окисление арсенопиритных концентратов	649
6.11. Кислотное вскрытие арсенопиритных концентратов и другие методы	652
6.12. Подземное выщелачивание	655
6.13. Экологическая опасность	657
6.14. Пирролюзитный метод	668
6.15. Ферро-гидрохимический метод	670
6.16. Твердофазный ферро-сульфидный метод образования твердых растворов.....	681
Литература (к главе 6)	729
Заключение.....	696

Институт общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского
Национальная академия наук Украины

Л.Ф. Козин

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ –
ЗОЛОТА И СЕРЕБРА**

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Том 1

Компьютерный набор – *Н.Ф. Захарченко*

Формат: 60x84/16. Усл. печ. лист 43,25.

Тираж 300шт. Заказ № 0412/14.

Подписано в печать 04.12.2014.

Издательство ТОВ "НПП "Интерсервис"
г. Киев, ул. Бориспольская, 9,
Свидетельство серия ДК № 3534 от 24.07.2009 г.

Изготовитель : СПД «Андреевская Л.В.»
г. Киев, ул. Бориспольская, 9,
Свидетельство серия ВОЗ № 919546 от 19.09.2004 г.