Условия преобразования золота в отвалах колчеданно-полиметаллических месторождений

Хусаинова А.Ш., Калинин Ю.А., Гаськова О.Л.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия, E-mail: khusainova@igm.nsc.ru

АННОТАЦИЯ: Представлена физико-химическая модель преобразования золота в отвале переработки руд Ново-Урского колчеданно-полиметаллического месторождения (Салаирский кряж). За 80 лет существования хвостохранилища переработанные руды в отвалах подверглись процессам механической, физико-химической и биогенной дифференциации и интеграции с образованием горизонта вторичного золотого обогащения. Выделенное золото несет на себе следы гипергенного преобразования с ярко выраженными элементами новообразований. В результате изменения физико-химических параметров среды золото осаждается на восстановительно-сорбционном и восстановительно-литологическом барьерах. Физико-химическое моделирование поведения Au позволило охарактеризовать процесс его перераспределения и осаждения в различных горизонтах отвала.

Conditions of gold transformation in the dumps of pyrite-polymetallic deposits

Khusainova A.Sh., Kalinin Yu.A., Gaskova O.L.

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, E-mail: khusainova@igm.nsc.ru

ABSTRACT: The physical-chemical model of gold transformation inside the waste of the pyrite-polymetallic processed ores of Novo-Ursk deposit (Salaisky Ridge) has been developed. During 80 years, processed ores have been exposed to mechanical, physicochemical and biogenic differentiation and integration with the formation of the horizons of secondary enrichment. Gold has traces of a supergene transformation with clear aggregates or grains of new growth. As a result of changes in the physical-chemical parameters of the environment, gold is deposited on the reduction-sorption and reduction-lithological barriers. Physical-chemical modeling of the behavior of Au allowed us to characterize quantitatively the process of its redistribution and deposition at various horizons of the dump.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение масштабов агрегации и дифференциации благородных металлов в экзогенных процессах, крайне важно для реконструкции физико-химических условий формирования их рудных концентраций в природных и техногенных объектах. В работе на примере отвалов переработки руд колчеданно-полиметаллических месторождений представлены результаты моде-

лирования поведения золота в гипергенных условиях.

ОБЪЕКТ И ПРЕДМЕТ ИССЛЕДОВАНИЯ – это самородное золото и вмещающие его породы отвала Ново-Урского месторождения (Салаирский кряж). Месторождение относится к колчеданно-полиметаллическому типу оруденения с развитой зоной окисления (рис. а).

Рис. Этапы преобразования рудного вещества Ново-Урского месторождения: а – образование природной зоны окисления и формирование самородных частиц золота по первичным колчеданно-полиметаллическим рудам; б – упрощенная технология извлечения золота; в – строение нижней части разреза отвала с выделенными горизонтами

Эндогенное золото находится в самородном и связанном виде в сульфидах [1, 4, 11], а также в маломощных кварцевых жилах [9]. Его размеры не превышают 0.015 мм, золото отмечалось в ассоциации с халькопиритом, пиритом и блеклыми рудами [5, 6], с аргентитом в кварце [11]. Содержание Au в пирите составляет 5.8 г/т [9].

В результате процессов химического выветривания, золото высвобождалось, образуя самородные выделения в зоне окисления. Относительно первичных руд произошло обогащение золотом в 7-20 раз, серебром в 5-7 раз и мышьяком в 2-3 раза [1, 3]. Кроме того, зона окисления характеризуется высокими содержаниями ртути, проявленной как в самородном виде, так и в виде киновари. Источником ртути может быть блеклая руда и сфалерит [6].

Хвостохранилище Ново-Урского месторождения – это насыпные отвалы до 10-12 метров в высоту, образованные в результате извлечения золота из окисленных руд с помощью выщелачивания цианидами (рис. 16). В разрезе отвала различимо выделяются 3 горизонта (сверху вниз, рис. в): 1) *серо-синеватый кварц-барит-пиритовый* (h = 40 см) с жеодами кремнезема; 2) *бурожелезняковый* (h = 40 см); 3) *сланцевый* (h = 50 см), лежащий непосредственно на почве. Общее количество отобранных большеобъемных проб – 19, объемом 15 кг каждая.

Непосредственно из отвала течет дренажный ручей – минерализованный (TDS до 7 г/л), сильноокислый (рН 1.8-2.7, Eh 665–760 мВ), сульфатный, Al-Fe-Sa, молярные доли Mn и Zn в составе раствора достигают 1% [8, 12]. Концентрации Au в дренажном ручье у отвалов варьируют в зависимости от сезона от 0.2 до 1.2 мкг/л; Ag – от 0.01 до 0.3 мкг/л. С удалением от отвала в дренажном ручье увеличивается рН, а концентрации Au снижаются до 0.003 мкг/л, Ag – до 0.008 мкг/л [7].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Основной объем аналитических исследований проводился в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). Содержание Au и Ag определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра 3030 В (фирма Perkin-Elmer) и фотометра Solar M6 (фирма Thermo Electron) (аналитик Ильина В.Н.). Химический состав проб по разрезу определен методом РФА (аналитик Карманова Н.Г.).

Частицы золота извлекались гравитационным методом, отбирались под бинокулярным микроскопом. Исследование морфологии поверхности частиц Au, а также его химического со-

става осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (TESCAN MIRA 3LMU), рентгеноспектрального микроанализатора (JEOL JXA-800) и электронно-зондового микроанализа (RMA04). Исходной информацией для физико-химической модели служили аналитические данные по минеральному и химическому составу вещества вглубь разрезов, приводимые в табл.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Содержание золота в отвале окисленных руд варьируется в диапазоне 0.13-1.2 г/т. Частицы самородного золота были обнаружены в горизонте 1 и 2 (рис. в). В горизонте 1 золото обладает размерностью 0.25-0.1 мм (60%), <0.1 мм (25%), 0.5-0.25 мм (10%), 1-0.5 мм (5%). Общее количество знаков – 68. По данным морфологического анализа, присутствуют золотины изометричной формы с элементами кристалличности, уплощенного облика и вытянутые частицы. По данным микронзондового анализа, в горизонте 1 золото двух групп: средней пробы (840‰) с примесью Hg (1.2-3.0 мас. %), Ag – 13.3-16.7 мас. %, и низкой пробы (730‰) с примесью Hg (3.4-5.0 мас. %), Ag – 19.8-27.1 мас. %.

В горизонте 2 было обнаружено 9 знаков размерностью <0.25 мм. Здесь преобладают зерна изометричной формы с элементами кристалличности (60%) и уплощенного облика (40%). Пробность Au варьируется от 727 до 973 ‰, т.е. в том же диапазоне, с условным обособлением тех же двух групп. Кроме того, было обнаружено весьма высокопробное Au (973‰). Золото однородное по составу, не отмечается зонального строения или остаточных ядер. При этом поверхность сочетает многообразие скульптур. В результате исследования морфологии золота на СЭМ были обнаружены гипергенные преобразования на поверхности частиц, представленные структурами роста и растворения. Часто на поверхности золотины присутствуют нано- и микрочастицы золота в виде губчатых наростов и/или единичных округлых зерен, которые располагаются в пленках, углублениях, неровностях поверхности или, наоборот, на возвышенностях, на поверхности зерен других минералов или собственно на поверхности самородного золота. Обнаружены включения барита, халькопирита, наросты фишессерита.

Таким образом, скульптуры поверхности частиц наглядно отражают процессы перераспределения золота в отвале.

На основании изложенных выше данных рассмотрим физико-химическую модель образования золота в отвале. В табл. приведена схема

расчетов модельных ассоциаций, которые являются макросистемой, определяющей процес-

сы переноса и отложения золота для отвалов Ново-Урского месторождения.

Таблица. Схема физико-химического моделирования, составленная на основе минералогического и химического анализа образцов зоны окисления для отвала Ново-Урского месторождения

Выделенные зоны разреза	Состав твердых фаз реальный	Вес. % главных оксидов
Верхняя часть горизонта 1	Барит, пирит, кварц, сульфаты <i>Fe, Cu</i>	SiO ₂ 14.35; Fe ₂ O ₃ 3.47; BaO 55.05; SO ₃ 24.19; ППП 2.32
Нижняя часть горизонта 1	Кварц, пирит, барит, сульфаты <i>Fe, Cu, CaCO₃</i>	SiO ₂ 7.11; Fe ₂ O ₃ 8.05; BaO 4.22; SO ₃ 18.29; Al ₂ O ₃ 1.2; CaO 34.2; ППП 25.29
Горизонт 2	Кварц, гидроксиды железа, ярозит, барит, глинистые минералы, гипс	SiO ₂ 40.19; Fe ₂ O ₃ 13.26; BaO 10.88; SO ₃ 10.92; Al ₂ O ₃ 6.22; CaO 5.86; ППП 10.42
Горизонт 3	Кварц-альбит-хлоритовые сланцы, глинистые минералы, обильные гидроксиды железа, почва	SiO ₂ 63; Fe ₂ O ₃ 10; BaO 0.3; SO ₃ 0.3; Al ₂ O ₃ 12; CaO 0.7; Na ₂ O 1.6, K ₂ O 1.8; ППП 9 (среднее)

В общих чертах, схема такова. В верхней части разреза, богатой пиритом, начинается интенсивное окисление и образование сульфатных растворов (*горизонт 1*). Первая реакция характерна для очень кислых растворов с $pH < 2$, а вторая для имеющих $pH > 3$.

В этих условиях растворяется как структурное, так и поверхностно-связанное золото. В кислых растворах может протекать реакция (3). Но главный процесс, который протекает в условно верхнем горизонте – это восстановление *Au* до собственной минеральной формы на поверхности пирита (4):

где $>FeS_2$ – сульфид с «дефектами» поверхности, а e^- – электрон. Это явление более обязано электрохимии процесса (резкие вариации E_h , V) и связано с влиянием именно гипергенных процессов [2, 10]. Результаты исследования вышеуказанных авторов свидетельствуют, что дефектная подсистема поверхности минеральной матрицы сульфидов является местом захвата золота в различных формах. Авторы [10] считают, что поверхностное золото может существовать в 3-х химических формах: Au^0 , $AuCl_2^-$ и $Au(SCN)_2^-$. Комплексы с хлором и тиоцианатом имеют отношение не к восстановительному осаждению, а к ионообменному осаждению из золотосодержащих растворов и здесь рассмотрены не будут. Назовем первый этап **восстановительным сорбционным**, осознавая, что исходно он обусловлен все же окислением пирита.

Благодаря перколяции кислых сульфатных растворов, подзона верхней части разреза (*нижняя часть горизонта 1*) представляет собой горизонт выщелачивания с повышенной влажностью. Обратим внимание, как высоки потери при прокаливании (ПП 25.29 %). Водные сульфаты, органика скапливаются над плотным бу-

рожелезняковым горизонтом (*горизонт 2*). Золото в поровых растворах находится в виде различных комплексов, в том числе тиосульфатных, гидросульфидных, гидроксо- и хлоридных.

Здесь зафиксировано губчатое золото, которое в природе и различных технологических процессах получают восстановлением из его солей (комплексов). Процесс осаждения неоднократный, о чем свидетельствуют мелкие наросты на более крупных золотилах.

Наконец средняя часть разреза, это ни что иное, как плотный железо-кремнистый песчаник (*горизонт 2*), который в западной литературе называют «хардпан» (hardpan). Здесь найдено в 10 раз меньше знаков золота, но в том числе самая высокопробная золотила 973‰. Эта зона отмечена ограниченным доступом кислорода. Барьер классифицируем как **литологический восстановительный** (5):

В почвенном слое содержания золота достигают величин 0.42-0.35 г/л. Самородного видимого золота здесь не найдено. Например, в слое пр.5 – ППП составляют 11.6 вес. % (82 вес.% приходится на оксиды *Si, Fe, Al*). В одной из недавних работ [13] показана огромная роль почв в необратимом удержании наночастиц металлов, которое происходит сразу в первые часы. Этот процесс можно представить следующим образом:

где $>CH_2O$ – органическая молекула с кислотными функциональными группами, способная восстанавливать золото и окисляться до HCO_3^- , а Au^+ может быть изначально закомплексовано с одним из лигандов (тиосульфатом, хлором или гидроксонием OH^-).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химические процессы, происходившие в течение 80 лет в техногенных сульфидосодер-

жащих отвалах колчеданно-полиметаллических руд Ново-Урского месторождения, привели к существенному перераспределению благородных металлов (Au, Ag) за счет активного взаимодействия в системе вода-порода. Наличие золотосодержащих сульфидных минералов, а также малая размерность их зерен, способство-

вали более быстрым процессам окисления и осаждения золота при смене Eh-pH условий. Физико-химическое моделирование показало возможность реализации предложенной схемы образования гипергенной зональности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болгов Г.П. Сульфиды Салаира, Урская группа полиметаллических месторождений // Изв. Томск. Инд. ин-та, 1937, т.53 (11), с. 45-96.
2. Воробьев А.Е., Хоноре Т. Сравнительный анализ свойств нанорельефа различных золотосодержащих сульфидов // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования, 2016, № 1, с. 80-84.
3. Дербиков И.В. Ново-Урское полиметаллическое месторождение // Матер. по геол. Зап.-Сиб. края, 1937, вып. 42, 58 с.
4. Дистанов Э.Г. Колчеданно-полиметаллические месторождения Сибири. Новосибирск, Наука, 1977, 351 с.
5. Зеркалов В.И. Минералогия и геология колчеданных медно-цинковых месторождений Сев.-Вос. Салаира // Автореф. дисс. ... к.г.-м.н. Томск, ТПИ, 1962, 20 с.
6. Ковалев К.Р. Особенности формирования руд колчеданно-полиметаллических месторождений Северо-Восточного Салаира и Восточной Тувы. Дис. ... к.г.-м.н. Новосибирск, 1969. 283 с.
7. Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Густайтис М.А. Распределение золота и серебра в потоке рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) // Стр. лит. и геодинам.: м-лы XXV Всерос. мол. конференции, 2013, с. 60-62.
8. Оленченко В.В., Кучер Д.О., Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Еделев А.В., Гора М.П. Вертикальное и латеральное распространение высокоминерализованных растворов кислого дренажа по данным электромиграции и гидрогеохимии (Урской отвал, Салаир) // Геология и геофизика, 2016, Т. 57, № 4, с. 782-795.
9. Рослякова Н.В., Щербаков Ю.Г., Агеенко Н.Ф., Портянников Д.И., Бортникова С.Б., Радостева Н.Е. Условия золотоносности колчеданно-полиметаллических месторождений // Условия образования, принципы прогноза и поисков золоторудных месторождений. Тр. ИГиГ, 1983, вып. 533, с. 31-65.
10. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геология и геофизика, 2014, т. 55, № 2, с. 350-369.
11. Черепнин В.К. К вопросу о составе и генезисе руд Урских месторождений Салаира // Изв. Томск. политехн. ин-та, 1953, т. 90, с. 56-68.
12. Щербакова И.Н., Густайтис М.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) // Химия в интересах устойчивого развития, 2010, Т. 18, № 5, с. 621-633.
13. Hadri H.E., Louie S.M., Hackley V.A. Assessing the interactions of metal nanoparticles in soil and sediment matrices – a quantitative analytical multi-technique approach // Environ. Sci.: Nano, 2018, 5, с. 203-2014.