

УДК 543.422.8:546.92

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ ПОСЛЕ ЕГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКИ

© В. А. Симаков, В. Е. Исаев¹*Статья поступила 24 июня 2015 г.*

Разработана технология извлечения золота в свинец из смеси его с порошком пробы в ходе низкотемпературной щелочной плавки. Установлены оптимальные соотношения масс пробы, свинца и щелочи, условия нагрева, температура и продолжительность сплавления для удовлетворительно-го извлечения золота. Невысокая температура сплавления позволяет облегчить конструкцию печей, снизить энергозатраты и сократить продолжительность всего цикла от начала сплавления до загрузки следующей партии тиглей. Используя модульный принцип, можно на небольшой площади собрать печь для одновременного сплавления большого числа проб. Результаты определения золота рентгенофлуоресцентным методом, полученные с использованием предложенной технологии концентрирования, удовлетворяют нормативным требованиям по точности.

Ключевые слова: концентрирование золота; низкотемпературная пробирная плавка; рентгенофлуоресцентный метод.

Ранее была показана [1] возможность рентгенофлуоресцентного определения золота и других благородных металлов из корольков пробирного концентрирования. Одним из достоинств метода является возможность неразрушающего анализа, что исключает погрешности, связанные с химической обработкой королька для определения золота. В настоящей работе предпринята попытка повысить привлекательность метода за счет совершенствования технологии предварительного концентрирования золота.

Применение концентрирования при рентгенофлуоресцентном определении золота в геологических пробах связано не столько с недостаточной чувствительностью метода, сколько с необходимостью обеспечить представительность анализируемой навески. Если для тонкого рассеянного золота или золота в сульфидах масса представительной навески может составлять несколько граммов или даже сотен миллиграммов, то для самородного золота представительность навески зависит от крупности его частиц и может составлять десятки, сотни граммов или даже килограммы и более. Для проб с крупностью частиц менее 0,07 мм при анализе зачастую ограничиваются навесками 30 – 50 г в предположении, что крупные частицы золота выделены на предварительной стадии пробообработки. В ходе пробирной плавки навеску пробы сплавляют при высокой температуре со специально подобранной шихтой, в состав которой входит оксид свинца (глет). Свинец, восстанавливающийся из глета в ходе плавки, растворяет золото. После остыва-

ния свинец (веркблей) отделяют от шлака и с помощью купелирования получают золотой или золото-серебряный королек. Количество восстановленного свинца, а поэтому и извлечение золота, зависят от состава пробы и шихты. Правильно подобранный состав шихты — залог успеха пробирной плавки. Поэтому для проб объектов разных классов с учетом предшествующего опыта специальные составы шихты подбирают эмпирически.

Таким образом, процесс извлечения золота в ходе пробирной плавки состоит из разрушения структуры пробы и растворения освободившегося или уже свободного золота в расплавленном свинце с попутным переводением основной массы пробы в шлак. Вообще говоря, растворение свободного золота в расплавленном свинце можно провести с использованием не глета (или другого оксида), а металлического свинца. Эта идея и была использована в настоящей работе при разработке технологии концентрирования золота на основе слабо зависящей от состава пробы и не требующей высоких температур сплавления низкотемпературной пробирной плавки (если под таковой понимать процедуру извлечения золота в свинец в процессе сплавления).

Одним из низкотемпературных плавней, пригодных для разложения широкого круга горных пород и минералов, является гидроксид калия [2, 3]. Сплавляя с ним пробу при наличии в расплаве жидкого свинца, можно попытаться извлечь в свинец как исходно свободное золото, так и освобожденное из минеральной структуры под воздействием щелочи. Гидрооксид калия, содержащий около 15 % воды, плавится при температуре ниже 300 °С, температура плавления

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, Москва, Россия; e-mail: simvlad44@mail.ru

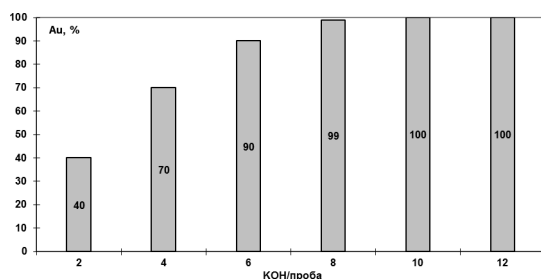


Рис. 1. Зависимость извлечения золота от соотношения масс щелочи и пробы

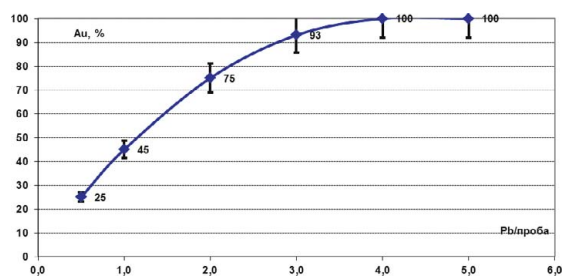


Рис. 2. Зависимость извлечения золота от соотношения масс свинца и пробы

свинца — 327,46 °С, поэтому контакт золота и расплавленного свинца возникает при температурах сплавления, уже не очень значительно превышающих температуру плавления свинца.

Для полного извлечения золота в свинец необходимо обеспечить несколько условий. Прежде всего, соотношение пробы и щелочи, температура и продолжительность сплавления должны гарантировать разрушение минеральной структуры, включающей золото. Вязкость плава не должна препятствовать контакту золота с расплавленным свинцом, количество свинца и его распределение в плаве должны быть такими, чтобы необходимое взаимодействие золота и свинца произошло до того, как свинец образует слиток и оседает на дно тигля.

Влияние различных факторов на полноту извлечения золота исследовали с использованием стандартного образца состава СЗХ-3 (ГСО 2739–83). Этот выбор обусловлен тем, что состав СЗХ-3 не самый простой по подбору шихты для пробирной плавки [4] — образец содержит значительные количества пирита и арсенопирита. При этом СЗХ-3 весьма однороден: масса представительной навески составляет 0,1 г, что позволяет при незначительном расходе материала стандартного образца провести достаточное количество экспериментов.

По литературным данным [2, 3] для разложения минеральных проб сплавлением со щелочами берут 8–10-кратный избыток щелочи. При соотношении масс навесок пробы и гидроксида калия 1:10 оценили влияние других параметров сплавления на извлечение золота. В качестве показателя извлечения принимали отношение найденного содержания золота к его известному содержанию в стандартном образце.

Было исследовано влияние продолжительности сплавления на извлечение золота. Навеску пробы и порошка свинца крупностью менее 0,07 мм в соотношении 1:8 тщательно перемешали и поместили в тигель из нержавеющей стали. В тигель предварительно засыпали третья часть необходимого количества щелочи, слегка увлажнили содержимое, перемешали, добавили сверху остальную щелочь и сплавляли. Сплавление проводили в шахтной печи с регулируемой температурой. Опробовали два режима сплавления: в первом температуру печи поднимали до температуры

сплавления (450 °С) за минимальное время (~5 мин), во втором температуру поднимали до 450 °С со скоростью 150 °С/ч. После сплавления свинец отделили от шлака и провели купелирование. Для облегчения работы с корольком перед купелированием в каплю добавляли 5–7 мг серебра. Полученный корольок прокипятили в насыщенном растворе лимонной кислоты для удаления остатков свинца и расплющили в диск диаметром ~2 мм. После взвешивания провели анализ королька рентгеноспектральным методом [1] по способу фундаментальных параметров. Измерения проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра ЭРА с острофокусной рентгеновской трубкой (Мо-анод). Режим работы трубки — 45 кВ, 50 мкА. Разрешение детектора — 150 эВ на линии $Mn K\beta_1$.

Оказалось, что увеличение продолжительности сплавления после достижения максимальной температуры от 30 до 75 мин практически не сказывается на извлечении золота. В то же время медленный подъем температуры до температуры сплавления приводит к повышению извлечения. Возможно, это связано с тем, что при медленном повышении температуры появление капель свинца и разрушение минеральной структуры с высвобождением золота происходят синхронно. Золото в этом случае захватывается свинцом еще до образования свинцового слитка, быстро оседающего на дно тигля, тогда как при высокой скорости нагрева расплавленный свинец образует слиток и проседает на дно тигля быстрее, чем успевает прореагировать с золотом. В дальнейшем использовали второй режим с медленным подъемом температуры.

На рис. 1 показана зависимость извлечения золота от соотношения масс навесок пробы и щелочи. Видно, что более полное извлечение золота достигается при превышении массы щелочи в 8 и более раз.

На рис. 2 представлена зависимость извлечения золота от соотношения масс навесок пробы и свинца. Можно видеть, что полное извлечение золота достигается, если масса свинца в четыре и более раз превышает массу пробы.

Оценку предлагаемой технологии концентрирования провели на пробах золотосодержащих руд различных типов с установленным содержанием золота, резко различных по матричному составу — от зо-

Результаты рентгеноспектрального анализа образцов с установленным содержанием золота ($n = 10$; $P = 0,95$)

Наименование образца	Тип СО	Содержание золота по паспорту, г/т	Результат анализа, г/т
ГСО 2739–83	Флотоконцентрат руды золотосодержащей	$34,0 \pm 1,0$	$34,0 \pm 2,7$
ОСО 582–13	Флотоконцентрат ОРПиО (ФК-13)	$51,2 \pm 0,2$	$50,3 \pm 2,5$
ОСО 583–13	Питание сорбции ГМО-3 (ПС-13)	$63,1 \pm 0,7$	$65,3 \pm 2,6$
ОСО 403–09	Флотоконцентрат руды золотосодержащей	$91,2 \pm 1,2$	$91,9 \pm 3,6$
ОСО 630–14	Руда золотосодержащая	$27,0 \pm 0,5$	$27,5 \pm 2,1$
ОСО 631–14	Руда золотосодержащая	$40,8 \pm 0,6$	$42,4 \pm 3,3$
СТ СЭВ 2028–79	Медно-цинковая сульфидная руда РУС-2	$1,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,5$
СОС-9	Золотосодержащая руда из черносланцевых толщ	$10,4 \pm 0,5$	$9,9 \pm 0,8$
СОС-7	Золотосодержащая руда из черносланцевых толщ	$6,0 \pm 0,3$	$6,0 \pm 1,4$
РЗС-2	Кварцевая золото-серебряная руда	$5,8 \pm 0,2$	$5,9 \pm 1,3$
СОС-5	Золотосодержащая руда из черносланцевых толщ	$0,91 \pm 0,08$	$0,92 \pm 0,21$
КО-1	Руда золотосодержащая	$20,5 \pm 0,6$	$20,5 \pm 1,6$

лотокварцевых до сульфидных полиметаллических руд с повышенными содержаниями серы, мышьяка, сурьмы. Представительную навеску пробы (но не менее 10 г) смешивали с четырехкратным избытком по массе порошка свинца крупностью частиц менее 0,07 мм и помещали в тигель из нержавеющей стали, в который предварительно засыпали треть навески гидроксида калия. Сверху засыпали оставшееся количество щелочи (соотношение масс навески пробы и щелочи — 1:10), перемешивали, слегка увлажняли и помещали в нагретую до 250 °С печь. Температуру печи поднимали до 450 °С со скоростью 150 °С/ч и выдерживали 30 мин. По завершении сплавления тигель охлаждали до затвердевания свинца, сливали остатки щелочи, слиток свинца отмывали и перед купелированием взвешивали. При нормальном протекании процессов сплавления и отделения свинца от шлака потери свинца не превышали 3 – 5 % от первоначальной массы. Купелирование веркблея проводили с добавлением 5 – 7 мг серебра. Полученный в результате купелирования золото-серебряный королек готовили к измерениям и анализировали при условиях, уже описанных выше. Каждый стандартный образец проанализировали не менее 10 раз.

Результаты анализа приведены в таблице. Для большей наглядности сопоставления предложенной технологии с традиционной пробирной плавкой треть определений провели при использовании увеличенных до 30 г навесок пробы. Статистическая обработка полученных данных не выявила значимых систематических отклонений, связанных с массой навески. Поэтому в таблице данные, полученные для разных навесок представительной пробы, отдельно не выделены. Представленные результаты анализа удовлетворяют требованиям III категории Классификации методов анализа минерального сырья по точности [5]. Из приведенных результатов анализа видно, что при применении предлагаемой технологии нет необходимости в специальном подборе шихты или предварительном обжиге пробы.

Оценивая нижнюю границу определения золота предложенным методом, авторы неожиданно столкнулись с наличием в порошке свинца некоторого количества золота. При проведении исследований мы использовали порошковый свинец по крайней мере четырех-пяти партий, содержащий от 300 до 500 мкг/кг золота. Как показали результаты специально проведенных экспериментов, распределение золота в каждой партии свинца довольно однородно. Это позволило, используя данную партию свинца, вычитать из полученного результата определений количество золота, найденное единожды для этой партии. Наличие золота в свинце ухудшает метрологические характеристики рентгеноспектрального определения низких содержаний золота. Так, при описанных выше условиях возбуждения и регистрации флуоресценции нижняя граница определения золота при экспозиции 3 мин составила 0,05 г/т, тогда как при отсутствии вклада золота из свинца эта граница не превышает 0,02 г/т [1].

Таким образом, разработана технология извлечения золота в свинец из смеси его с порошком пробы в ходе низкотемпературной щелочной плавки. Установлены оптимальные соотношения масс пробы, свинца и щелочи, условия нагрева, температура и продолжительность сплавления для удовлетворительного извлечения золота. Невысокая температура сплавления позволяет облегчить конструкцию печей, снизить энергозатраты и сократить продолжительность всего цикла от начала сплавления до загрузки следующей партии тиглей. На небольшой площади можно собрать печь для одновременного сплавления большого числа проб.

Результаты определения золота рентгенофлуоресцентным методом, полученные с использованием предложенной технологии концентрирования, удовлетворяют нормативным требованиям по точности [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Симаков В. А., Исаев И. Е., Кузнецов А. П. Рентгенофлуоресцентное определение золота, платины и палладия в корольках пробирного концентрирования геологиче-

ских проб / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 5. С. 13 – 17.

2. **Долежал Я., Повондра П., Шульцек З.** Методы разложения горных пород и минералов. — М.: Мир, 1968. С. 117 – 127.
3. **Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии. — М.: Химия, 1984. С. 113 – 118.
4. Пробоотбирание и анализ благородных металлов / Под ред. И. Ф. Барышникова. — М.: Metallurgiya, 1978. С. 116 – 138.
5. ОСТ 41-08-212–04. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. — М.: ВИМС, 2004.

REFERENCES

1. **Simakov V. A., Isaev I. E., Kuznetsov A. P.** Rentgenofluorescentnoe opredelenie zolota, platiny i palladiya v korol'kakh pro-

birnogo kontsentrirovaniya geologicheskikh prob / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 5. P. 13 – 17 [in Russian].

2. **Dolezhal Ya., Povondra P., Shul'tsek Z.** Metody razlozheniya gornyx porod i mineralov. — Moscow: Mir, 1968. P. 117 – 127 [in Russian].
3. **Bok R.** Metody razlozheniya v analiticheskoi khimii. — Moscow: Khimiya, 1984. P. 113 – 118 [in Russian].
4. **Baryshnikova I. F.** (ed.). Probootbiranie i analiz blagorodnykh metallov. — Moscow: Metallurgiya, 1978. P. 116 – 138 [in Russian].
5. Industry Standard OST 41-08-212–04. Normy pogreshnosti pri opredelenii khimicheskogo sostava mineral'nogo syr'ya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezul'tatov. — Moscow: Izd. VIMS, 2004 [in Russian].