

Wanda BARZYK*

ZMIANY MIKROSTRUKTURY POWIERZCHNI NIESTECHIOMETRYCZNEGO SIARCZKU MIEDZIAWEGO W WYNIKU REAKCJI Z JONAMI ZŁOTA ORAZ ICH WPŁYW NA PRZEBIEG SORPCJI KSANTOGENIANU

Przebadano wstępnie reakcje jonów AuCl_4^- oraz Au(CN)_2^- na powierzchni ziarn (120-200 lub 80-75 μm) syntetycznego siarczku miedziawego, $\text{Cu}_{1.88}\text{S}$. Stwierdzono, że jony AuCl_4^- są pochłaniane z roztworów rozcieńczonych kwasów (0.1-1.0 N H_2SO_4 lub HCl) z szybkością odpowiadającą szacunkowo osadzaniu na powierzchni od kilku do ok. 40-tu jednorodnych warstw atomowych metalu na minutę. Szybkość ta zależy znacząco od ilości i stanu skompleksowania jonów złota i składu roztworu. W wyniku procesu do roztworu przechodziły jony miedzi. Badania SEI/EDS pod mikroskopem elektronowym wykazały istotne zmiany składu i struktury powierzchni siarczku miedziawego po reakcji z jonami metalu szlachetnego. Zmiany te zależały silnie od rodzaju metalu (Au , Ag), stanu skompleksowania jego jonów (AuCl_4^- lub Au(CN)_2^-) i składu roztworu.

1. Wstęp

W literaturze związanej z flotowalnością od najwcześniejszych już lat ukazują się co pewien okres prace poświęcone reakcjom jonów metali ciężkich na powierzchni minerałów siarczkowych lub też syntetycznych siarczków [1-15]. Znaczna ilość tych prac koncentruje się na wyjaśnianiu mechanizmu aktywacji sfalerytu jonami miedzi [5-7]. W początkowym okresie tych badań stwierdzono, że również jony szeregu innych metali, takich jak n.p. rtęci, srebra, złota, platyny i bizmutu są zdolne do aktywowania sfalerytu [1].

Jak wykazały stosunkowo wczesne prace [3-4], szereg strąconych siarczków, takich jak: Ag_2S , CuS , PbS , CdS i As_2S_3 , wykazuje zdolność do

*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, 30-239 Kraków

pochłaniania z dużą szybkością jonów metali ciężkich (n.p. Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Au^{3+}). Proces ten ma charakter wymiany jonowej, w wyniku której do roztworu uwalniane są określone ilości jonów metalu z sieci krystalicznej siarczku. Informacje zawarte w literaturze naukowej wskazują, że procesy rozważanego typu zachodzą też powszechnie w złożach mineralnych i przyczyniają się znacząco do rozpraszania metali domieszkowych w minerałach siarczkowych.

Należy tu podkreślić, że w ostatnim 10-leciu obserwuje się rosnące zainteresowanie wymienionymi zagadnieniami [7-15]. Stało się to dzięki szerszemu włączeniu do badań minerałów siarczkowych nowoczesnych metod badawczych powierzchni ciała stałego, takich jak ESCA (szczególnie XPS i AES) [7, 10-15], a także mikroskopii elektronowej [8-9, 11-12]. Ostatnio również do badań reakcji jonów metalu (Pd^{2+}) na powierzchni minerałów siarczkowych (PbS , FeS_2 , $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$) zastosowano skanningową mikroskopię Augera (SAM) [14, 16]. Wymienionymi metodami próżniowymi badane są płytki minerałów, wstępnie kontaktowane z odpowiednimi roztworami. Wyniki tych badań pozostawiają jednak dotąd szereg niejasności w związku z możliwością usuwania w próżni siarki atomowej, będącej często jednym z produktów reakcji powierzchniowych na siarczku. Brak jest również pełnej zgodności co do stanu elektronowego siarki przy powierzchni siarczku - naruszonej przebiegiem procesu [7, 13, 17].

Reasumując, dotychczasowe badania nie doprowadziły do zadowalającego zrozumienia mechanizmu wymiany jonów metalu na powierzchni siarczku, nawet w przypadku najbardziej przebadanego pod tym kątem układu: $\text{ZnS}/\text{Cu}^{2+}$ [5-7]. W dalszym ciągu do kontrowersyjnych zagadnień należy głębokość penetracji domieszki w obszarze przypowierzchniowym oraz jej stan elektronowy na powierzchni. Metalami domieszkowymi, znajdującymi się obecnie w centrum uwagi, są srebro [8-9] i złoto [10-11, 13, 15].

Rozwijanie badań nad rozważanymi procesami powinno mieć duże znaczenie dla przeróbki rud miedziowych w Polsce. Jak wiadomo, w rudach Zagłębia Lubińsko-Głogowskiego występuje szereg metali domieszkowych, w tym znaczne ilości srebra, jak też w mniejszym stopniu złota. Pokażna część tych metali szlachetnych (ok. 30%) jest tracona w procesie flotacji [18]. Ponadto obserwuje się duże wahania odzysku metali domieszkowych w zależności od partii flotowanej rudy. Równocześnie w dostępnej literaturze brak jest dotąd informacji pozwalających oszacować wpływ zawartości domieszek srebra lub złota w minerałach siarczkowych na przebieg procesów powierzchniowych warunkujących flotowalność. Dostarczenie tych informacji powinno pomóc w podejmowaniu działań mających na celu doprowadzenie do polepszenia odzysku metali szlachetnych przy flotacji rud miedzi.

Mając na uwadze wypełnienie luki w wiedzy o rozważanym układzie, wykonaliśmy poprzednio [19,20] badania kinetyki pochłaniania jonów Ag^+ na ziarnach syntetycznego siarczku miedziawego ($\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ i $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$). Obecnie prezentujemy wyniki wstępnych badań nad oddziaływaniem jonów złota (AuCl_4^- i Au(CN)_2^-) z próbkami pochodzącymi z tego samego syntetycznego siarczku, jak stosowany poprzednio.

2. Materiały i metodyka badań

Badania przeprowadzono dla dwóch klas ziarnowych 120-200 μm i 80-75 μm syntetycznego siarczku miedziawego, $\text{Cu}_{1.86 \pm 0.02}\text{S}$. Skład fazowy tego materiału - omówiony bliżej w poprzednich pracach [21-23], mieścił się w granicach spotykanych w minerałach naturalnych.

Stosowano odczynniki o stopniu czystości cz.d.a. Pomiarów przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

Wstępne badania nad pochłanianiem jonów złota na siarczku miedziawym wykonano według uproszczonej metodyki tzw. pomiarów testowych. Testy te wykonywano w zlewkach na 50 ml, dla 0.5-gramowych próbek ziarn 120-200 μm $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, w objętości roztworu 30 ml, przy dostępie powietrza atmosferycznego. Ziarna mieszano z roztworem w sposób ciągły przy użyciu mieszadła magnetycznego. W tak wytworzonej zawieszynie, na 1cm^2 powierzchni siarczku przypadało 0.3 ml roztworu. Metodyka ta pozwalała na bardzo szybkie pobieranie próbek ziarn do badań struktury powierzchni i składu fazowego (t.j. już po min kontaktowania z jonami złota).

Część badań wykonano w zestawie aparatury cyrkulacyjnej, opisanej we wcześniejszych pracach [20-23]. W pomiarach tych używano 1g-próbek ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (80-75 μm) w objętości roztworu cyrkulującego - 380 ml. Ilość roztworu przypadająca w tych warunkach na 1cm^2 powierzchni siarczku wynosiła 0.38 ml. Doświadczenia te wykonywano w roztworach wysycanych w sposób ciągły argonem, wstępnie oczyszczanym ze śladów tlenu na kolumnie z katalizatorem miedziowym (w temperaturze 180°C). Przy stosowanej szybkości cyrkulacji, ok. 70 ml/min., czas potrzebny na pełny obieg całej objętości roztworu w aparacie wynosił 5-6 min. Stąd omawiana metodyka nie pozwalała na pomiar kinetyki procesu w obszarze czasów kontaktowania krótszych od 5 min. Próbki ziarn bezpośrednio przed pomiarem kinetyki, były zawsze wstępnie odmywane z produktów powierzchniowego utlenienia roztworem 0.1 N H_2SO_4 przez ok. 30 min., po czym jeszcze przez 10 min. roztworem podstawowym o składzie identycznym, jak używany w danym doświadczeniu (t.j. w pomiarach pochłaniania jonów złota - 1N H_2SO_4 lub 1 N HCl, natomiast w pomiarach sorpcji ksantoganianu - 10^{-2}M bufor boranowy o pH 9.5).

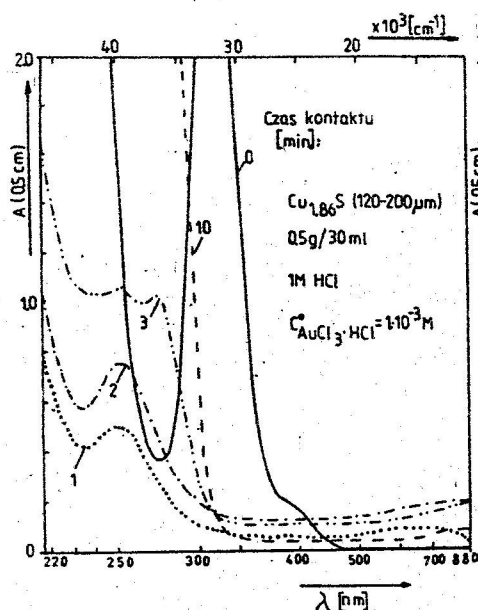
Stężenia jonów AuCl_4^- , Au(CN)_2^- oraz EtX^- , wyznaczano spektrofotometrycznie przy użyciu aparatu Zeissa - Specord M-40, w 1-mililitrowych próbkach roztworu, pobieranych w trakcie przebiegu procesu. Badania mikrostruktury powierzchni ziarn wykonano pod mikroskopem elektronowym (Jeol JXA 50a) w sposób identyczny jak opisany w poprzedniej pracy [20]. Otrzymano obrazy SEI (Secondary Electron Image) oraz widma EDS (Energy Dispersion Spectroscopy).

Analizę fazową ziarn po reakcji z jonami złota przeprowadzono na podstawie dyfraktogramów promieniowania rentgenowskiego otrzymanych w aparacie DRON-5 przy użyciu promieniowania linii K α lampy miedziowej. Dyfraktogramy te porównywano z wzorcami faz niestechiometrycznego siarczku miedziowego i kowelinu, zawartymi w pracach Pottera i Evansa [24-25], a także z dostępnymi w atlasach ASTM [26] wzorcami prawdopodobnych produktów utlenienia siarczku miedziowego, t.j. siarki atomowej, tlenków, wodorotlenków i soli tlenosiarkowych miedzi, a także fazy Cu_2S . Wykorzystano również wzorce ASTM dla złota metalicznego i jego związków (AuO , KAuO_2 , Au_2O_3 , AuCl i KAuCl_4), a w przypadku niektórych doświadczeń - także wzorce cyjanków miedzi i złota. Ze względu na brak w dostępnej literaturze wzorców rentgenograficznych siarczków złota - Au_2S i Au_2S_3 , posłużono się dyfraktogramami odpowiednich preparatów otrzymanych w laboratorium. (Należy tu podkreślić, że informacje literaturowe na temat preparatyki siarczków złota są bardzo skąpe [27-31]).

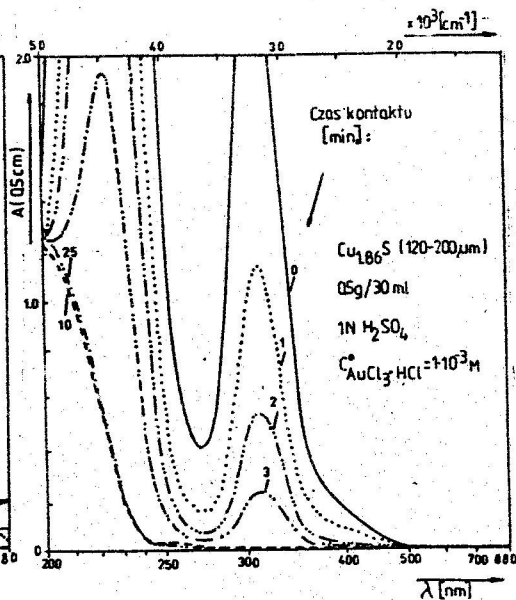
3. Wyniki

Na rys. 1 zilustrowano przykładowo zmiany krzywych absorpcji UV Vis w doświadczeniu testowym podczas kontaktowania roztworu $1 \cdot 10^{-3} \text{ M HAuCl}_4$ z ziarnami $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (120-200 μm) w środowisku 1 N HCl . /Próbki roztworu pobierano do analizy UV Vis odpowiednio po czasach kontaktowania: 1, 2, 3 i 10 min./-. Wyniki identycznego doświadczenia, lecz przeprowadzonego w środowisku $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, przedstawiono na rys. 2. Rysunek 3 ilustruje natomiast zmiany absorpcji UV Vis roztworu $1 \cdot 10^{-3} \text{ M KAuCND}_2$ w 1 N HCl , podczas kontaktowania z ziarnami $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, w doświadczeniu analogicznym do wyżej zaprezentowanych.

Na rys. 4 pokazano przykładowo typowe widma EDS dla ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (120-200 μm), które w wyniku kontaktowania przez 10 min. z roztworem $1 \cdot 10^{-3} \text{ M HAuCl}_4$ w środowisku 1 N HCl pochłonięły 0.01 mol Au/mol siarczku (t.j. 1.3 % wag.-wag.), co odpowiada stechiometrycznej wymianie miedzi z ok. 1000 warstw atomowych siarczku, przyjmując stechiometrię procesu: $\text{Au}^{3+}/\text{Cu}^{2+} = 2/3$. Widma /a/ i /b/ na rys. 4 reprezentują skład atomowy próbki w dwóch mikroobszarach odległych na powierzchni ziarna o ok. 5 μm .



Rys.1. (Fig.1).



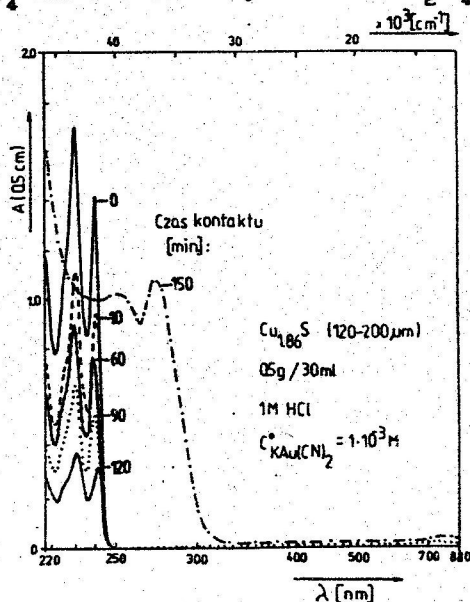
Rys.2. (Fig.2).

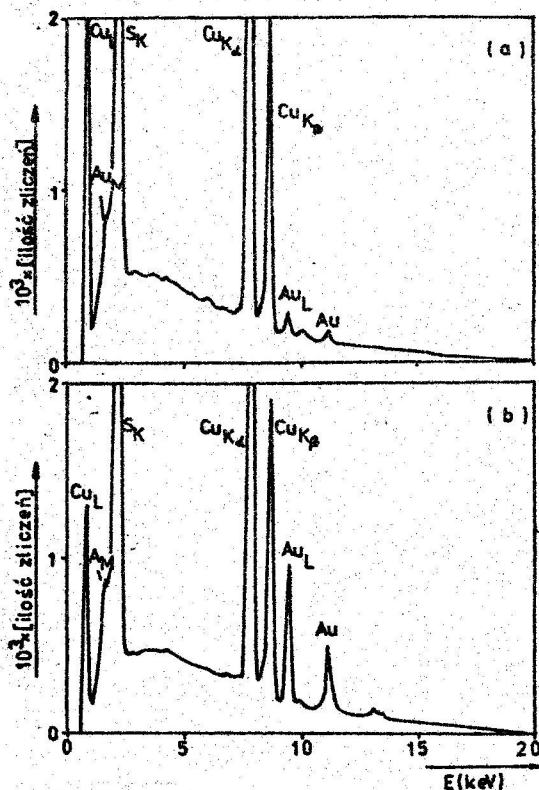
Rys.1. i 2. Zmiany krzywych absorpcji UV Vis roztworów o stężeniu początkowym $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ HAuCl_4 , zawierających 1N HCl (Rys.1) lub 1N H_2SO_4 (Rys.2), podczas kontaktowania z ziarnami $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (120-200 μm).

Figs.1 and 2. Changes of UV Vis absorption curves during the contact of $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ grains (120-200 μm) with the solution containing $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ initial concentration of HAuCl_4 and 1 N HCl (Fig.1) or 1 N H_2SO_4 (Fig.2).

Rys.3. Zmiany krzywych absorpcji UV Vis roztworu o stężeniu początkowym $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ KAu(CN)_2 w 1N HCl podczas kontaktowania z ziarnami $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (120-200 μm).

Fig.3. Changes of UV Vis absorption curves during the contact of $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ grains (120-200 μm) with the solution containing $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ initial concentration of KAu(CN)_2 and 1N HCl.





Rys. 4. Widma EDS zarejestrowane w różnych mikroobszarach powierzchni ziarna $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ pochodzącego z próbki zawierającej średnio 1.3% wag.-wag. złota. Widmo /a/ - typowe dla mikroobszarów o najniższej zawartości złota na powierzchni, /b/ - typowe dla najwyższych zawartości.

Fig. 4. Different microprobe EDS spectra taken on copper sulphide containing 1.3 % gold (by whole weight of the sample). Spectrum /a/ - typical of microregions of the lowest content of gold at the surface, /b/ - typical of the greatest content.

4. Dyskusja

Wyniki przedstawione na rys. 1 i 2 wskazują, że w czasie kontaktowania ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ z roztworem HAuCl_4 w obecności 1N HCl lub 1N H_2SO_4 następuje bardzo szybki zanik pasm absorpcji UV pochodzących od jonów AuCl_4^- . Bliższa analiza tych wyników pozwala stwierdzić, że pochłanianie jonów AuCl_4^- z roztworu 1 N HCl przebiega ok. 3-krotnie szybciej niż z roztworu 1N H_2SO_4 , w identycznych poza tym warunkach. Porównując natomiast wyniki doświadczeń przedstawionych na rys. 1 i 3, można oszacować, że szybkość pochłaniania jonów Au(CND)_2^- z roztworu 1N HCl jest co najmniej o 2 rzędy wielkości mniejsza od szybkości pochłaniania jonów AuCl_4^- w identycznych warunkach doświadczalnych. /Należy tu podkreślić, że w roztworach H_2SO_4 (0.1 lub 1.0 N) nie zaobserwowano pochłaniania jonów Au(CND)_2^- z mierzalną szybkością /. Jak widać z rys. 1 i 3, podczas wydłużania czasu kontaktowania ziarn z roztworem, praktycznie już po ukończeniu pochłaniania jonów AuCl_4^- , lub też Au(CND)_2^- , na krzywych absorpcji UV pojawiają się i narastają silne pasma w obszarze 200-300 nm. Intensywność tych pasm, jak i szybkość ich narastania, jest znacznie większa w roztworach 1 N HCl niż w 1 N H_2SO_4 . Również kształt rozważanych pasm absorpcji jest nieco odmienny w

środoisku HCl niż H_2SO_4 (por. rys. 1 i 2). W roztworach HCl otrzymywano natomiast bardzo zbliżone kształtem pasma absorpcji UV w obszarze 200-300 nm, zarówno po ukończeniu pochłaniania jonów $AuCl_4^-$ jak i jonów $Au(CN)_2^-$ (por. rys. 1 i 3).

Na krzywych absorpcji UV Vis można zauważyć również pojawienie się i narastanie słabego pasma absorpcji Vis przy długości fali ok. 840 nm (rys. 1 i 3). Dodatkowe testy wykazały, że pasmo to należy przypisać aquo-kompleksom miedzi. Wstępne oszacowania na podstawie wielkości absorpcji tego pasma wskazują, że stosunek molowy ilości uwolnionych jonów Cu^{2+} do ilości pochłoniętych jonów złota w wykonanych doświadczeniach mieścił się w granicach od 1:1 do 1:10 w zależności od rodzaju i stężeń skompleksowanych jonów złota a także od rodzaju kwasu stanowiącego elektrolit podstawowy. Otrzymany wynik wskazuje, że ładunek potrzebny na zredukowanie pochłoniętych jonów złota mógł być dostarczony tylko w części kosztem utleniania miedzi z siarczku, podczas gdy pozostała część pochodziła prawdopodobnie z reakcji utleniania siarki sieciowej, n.p. do anionów politionianowych. Należy sądzić, że te właśnie rozpuszczalne produkty utlenienia siarki są odpowiedzialne za intensywne pasma absorpcji w obszarze 200-300 nm, pojawiające się w końcowym etapie pochłaniania jonów złota na siarczku.

Badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykazały, że kontaktowanie ziarn $Cu_{1.86}S$ z jonami $AuCl_4^-$ w obecności 0.1 lub 1.0 N HCl lub też H_2SO_4 prowadzi do znaczących zmian struktury krystalicznej w obszarze przypowierzchniowym. Zmiany te ujawniały się w dyfraktogramach uzyskanych przy użyciu dostępnej aparatury dopiero w przypadku ziarn, które pochłonięły więcej niż 0.003 mol Au/mol $Cu_{1.86}S$ (co szacunkowo odpowiada stechiometrycznej wymianie miedzi z ok. 100-200 warstw atomowych siarczku). Stwierdzono utworzenie nowych faz przy powierzchni tych próbek, jednak pełna identyfikacja tych faz nie jest możliwa na obecnym etapie badań ze względu na brak sprawdzonych wszechstronnie wzorców rentgenograficznych siarczków złota. W oparciu o otrzymane dyfraktogramy nie można wykluczyć utworzenia złota atomowego po przereagowaniu więcej niż 0.03 mola jonów $AuCl_4^-$ /mol siarczku. Jednak wobec łatwości zachodzenia reakcji dysproporcjonowania: $3 Au^+ \Rightarrow 2 Au^0 + Au^{3+}$ [28], trudno jest w badanym układzie odróżnić produkty reakcji pierwotnych od wtórnych. Nie stwierdzono natomiast jakościowych różnic składu fazowego w zależności od tego czy pochłanianie jonów $AuCl_4^-$ przebiegało z roztworów wysycanych argonem, czy też pozostających w równowadze z powietrzem atmosferycznym.

Dodatkowe badania próbek zawierających ok. 0.01 mol Au/mol siarczku wykazały, że wydłużanie czasu (od 1 do 30 min.) kontaktowania ziarn z roztworem $HAuCl_4$ (który to etap następował już praktycznie po

pochłonięciu wszystkich dostępnych jonów AuCl_4^-), prowadzi do znaczących różnic struktury krystalicznej przy powierzchni. (Podobnych zmian czasowych nie zaobserwowano w dyfraktogramach identycznych próbek lecz przechowywanych w stanie suchym). Zgodnie z wynikami badań kinetyki procesu (rys. 1-2), dłuższe niż 1-3 min. kontaktowanie ziarn z roztworem HAuCl_4 w stosowanych warunkach nie mogło już prowadzić do istotnych zmian w globalnej zawartości złota w siarczku. Mogło jedynie sprzyjać przebiegowi procesów wtórnych, zachodzących na granicy międzyfazowej siarczek/roztwór, równoległe z wdyfundowywaniem złota (związanego początkowo przy powierzchni) w głąb sieci krystalicznej siarczku. Te procesy wtórne mogły w konsekwencji prowadzić do zmian rozkładu metalu domieszkowego przy powierzchni, jak również do utworzenia nowych faz. Wyniki omówionych doświadczeń wskazują więc, że zmiany strukturalne przy powierzchni siarczku postępują powolniej niż samo pochłanianie jonów AuCl_4^- , a ponadto, że bardzo istotną rolę w przebiegu tych zmian odgrywa obecność roztworu.

Porównanie wyżej omówionych wyników z wynikami analogicznych badań przeprowadzonych poprzednio dla jonów Ag^+ [20], wykazało następujące podobieństwa i różnice przebiegu oddziaływań jonów złota i srebra z siarczkiem miedziawym:

Podobieństwa:

- Jony AuCl_4^- są pochłaniane na powierzchni siarczku miedziawego z szybkością nie mniejszą niż szybkość pochłaniania jonów Ag^+ . Przykładowo, szybkość ta w środowisku 1 N H_2SO_4 , przy stężeniu początkowym jonów AuCl_4^- równym $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, wynosiła ok. $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol Au/cm}^2 \text{ min.}$, co szacunkowo odpowiada osadzaniu na powierzchni ok. 40 jednorodnych warstw atomowych metalu na minutę. Zarówno dla jonów Ag^+ [19-20], jak i AuCl_4^- , nie stwierdzono zahamowania przebiegu pochłaniania w badanych granicach przereagowania, t.j. do 0.10 mol metalu domieszkowego/mol siarczku (co szacunkowo odpowiada stechiometrycznej wymianie miedzi z ponad 3 tysięcy warstw atomowych siarczku).
- Metodą SEI/EDS wykrywano w różnych mikroobszarach powierzchni ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ po reakcji z jonami srebra lub też złota AuCl_4^- lub Au(CN)_2^- różniące się kilkukrotnie stężenia metalu domieszkowego. Najwyższe zawartości srebra, lub też złota, stwierdzano zawsze w obszarach krawędzi przełomu wysuniętych w kierunku zewnętrznym ziarn.

Różnice:

- Po przereagowaniu siarczku miedziawego z jonami Ag^+ , przy jego powierzchni wykrywano fazę z układu Ag-Cu-S (γ -stromajeryt), lecz nie

wykryto nigdy siarczku samego metalu domieszkowego - Ag_2S . Nie wykryto również metalicznego srebra, nawet po przereagowaniu ok. 0.1 mol Ag /mol siarczku (t.j. ok. 2 % wag.-wag.). Natomiast po przereagowaniu siarczku z jonami AuCl_4^- (w ilości powyżej 0.03 mol Au /mol $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$), przy powierzchni powstawały nowe fazy, wśród których nie można wykluczyć obecności siarczku złota, jak też złota metalicznego. (Nie wykryto natomiast fazy z układu Au-Cu-S , lecz jej utworzenie jest mało prawdopodobne w świetle dostępnej literatury).

Obrazy SEI ziarn $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ po reakcji z jonami złota wykazywały znacznie większe zmiany mikrostruktury powierzchni niż zaobserwowane po przereagowaniu siarczku z porównywalnymi ilościami jonów Ag^+ , w zbliżonych warunkach doświadczalnych.

Przeprowadzono również - w aparaturze cyrkulacyjnej - testowe pomiary kinetyki pochłaniania ksantogenianu (EtXO) na ziarnach $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (60-75 μm) wstępnie przemywanych przez 10 min. w strumieniu roztworu zawierającego $2 \cdot 10^{-5}$ M jonów AuCl_4^- w 0.1 N H_2SO_4 . (Pomiary te przeprowadzono według metodyki zaprezentowanej w poprzedniej pracy [20]). Przyjmując zgodnie z szybką kinetyką procesu (por. rys. 2), że wszystkie jony AuCl_4^- , wprowadzane w strumieniu silnie rozcieńczonego roztworu do sfluidyzowanej warstwy ziarn, ulegały reakcji z siarczkiem, to ziarna te mogły zawierać nie więcej niż 0.003 mol Au /mol siarczku, t.j. ok. 0.4% wag.-wag. /Ten stopień przereagowania odpowiada szacunkowo stechiometrycznej wymianie miedzi z ok. 100 warstw atomowych siarczku, przyjmując stechiometrię: $\text{Au}^{3+}/\text{Cu}^{2+} = 2:3$. Dla próbek o takiej zawartości złota nie stwierdzono żadnych zmian kinetyki korozyjnego wiązania ksantogenianu, w porównaniu z wynikami dla identycznych próbek, nie kontaktowanych z jonami metalu domieszkowego. Należy tu dodać, że w identycznie przeprowadzonych doświadczeniach w których ziarna przemywano wstępnie przez 10 min. roztworem $2 \cdot 10^{-5}$ M $\text{AgNO}_3 + 0.1$ N H_2SO_4 , obserwowano ok. 40 % obniżenie szybkości sorpcji [19-20]. Jedną z przyczyn zaobserwowanej różnicy wpływu obu badanych metali szlachetnych na sorpcję kolektora może być tworzenie w reakcji jonów tych metali z siarczkiem miedziawym produktów powierzchniowych odmiennego typu.

6. Literatura

1. Gaudin, A.M., "Flotacja", Wyd. "Śląsk", Katowice 1963, rozdz. 10: 313-324.
2. Sato, R., Proc., II International Congress of Surface Activity, London 1957 (Ed., J.H. Schulman; Butterworths Publ. Sci. Ltd., London 1957), vol. 3, p.p. 349-354.
3. Phillips, H.O., Kraus, K.A., J. Am. Chem. Soc., 85: p. 486 (1963).

4. Phillips, H. A., Kraus, K.A., J. of Chromatography, 17: 549-557 (1965)
5. Pomianowski, A., Szczypa, J., Poling, G.W., Leja, J., Proc., XI International Mineral Processing Congress, Cagliari, 1975, p.p. 639-653 (Paper No 23).
6. Ralston, J., Alabaster, P., Healy, T.W., Int. J. Miner. Process., 7 : 279-310 (1981).
7. Buckley, A.N., Woods, R., Wouterlood, H.J., Proc., International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing II, Proceedings Volume: 88-21 (Ed., P.E. Richardson, R. Woods; The Electrochemical Society, Pennington, 1988), p.p. 211-233.
8. MacKinnon, D.J., Brannen, J.M., "The Reaction of Dissolved Silver with Various Sulphide Minerals in Sulphate and Chloride Media", Div. Report MRP/MSL 84-128 (1984), p.p. 28.
9. Beutier, D., Gabis, V., Ildefonse, J.P., Predali, J.J., Ricalens, F., "Precipitation of Silver on Natural and Synthetic Sulphides. Theory and Prospects of Industrial Use", [w:] "Crystallization and Precipitation" (Ed., G.L. Strathdee, M.O. Klein, L.A. Melis; Pergamon Press, 1987), p.p. 285-295.
10. Bancroft, G.M., Jean G., Nature, 298 : 730-1 (1982).
11. Jean, G.E., Bancroft, G.M., Geochim. Cosmochim. Acta, 49 : 979-987 (1985).
12. Jean, G.L., Bancroft, M., *ibid.*, 50 : 1453-1463 (1986).
13. Hyland, M.M., Bancroft, G.M., *ibid.*, 53 : 367-372 (1989)
14. Hyland, M.M., Bancroft, G.M., "Palladium Sorption and Reduction on Sulphide Mineral Surfaces: an XPS and AES Study" (udostępniony maszynopis pracy przygotowanej do druku w 1989-90), p.p. 34.
15. Zhang, Yi, Zhnag Rongke, Zhou Suging, "Study of Gold Deposition on Sulphide Minerals Surfaces at Room Temperature by SEM and XPS", praca wygłoszona na: "XII International Congress on X-ray Optics and Microanalysis" (sponsored by AGH), 28 Aug.-1 Sept. 1989, Cracow (Poland). /Streszczenie w materiałach konferencyjnych/.
16. Hochella, M.F., Harris, D.W., Turner, A.M., Am. Mineralogist, 71 : 1247-1257 (1986).
17. Buckley, A.N., Walker, G.W., Proc., XVI International Mineral Processing Congress, Stockholm, June 1988, p.p. 589-599.
18. Bortel, R., Kubacz, N., Grzebieluch, Z., Materiały z III Sympozjum "Stan i Perspektywy Rozwoju Przetwórci Rud Miedzi w Polsce", Wisła, kwiecień 1985, p.p. 75-81.
19. Barzyk, W., Pomianowski, A., Sprawozdania IK i FP PAN z prac w ramach C.P.B.R. nr.2.2/ 1987, 1988.
20. Barzyk, W., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 21 : 141-156 (1989).
21. Nowak, P., Barzyk, W., Pomianowski, A., J. Electroanal. Chem.,

171:355-356 (1984).

22. Barzyk, W., Praca doktorska. IK i FP PAN, 1986.
23. Pomianowski, A., Barzyk, W., Bull. Pol. Ac.:Chem.: 35 [9-10]: 461-470 (1987).
24. Potter II, R.W., Evans, H.T., Jr., U.S. Geol. Survey Jour. Research, 4: 205-212 (1976).
25. Evans, H.T., Zeitschrift fur Kristallographie, 150: 299-320 (1979).
26. Atlasy ASTM: Powder Diffraction File published by Joint Committee on powder diffraction standards, Swarthmore, USA (do 1979 włącznie).
27. Jellinek, F., "Sulphides", [w:] G. Nickless, "Inorganic Sulphur Chemistry", Els. Publ. Co., Amsterdam, 1968, rozdz.19: str.726.
28. Johnson, B.F.G., Davis, R., "Gold", [w:] Comprehensive Inorganic Chemistry (Ed., J. C. Bailar, Jr., H.J. Emelus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson; Pergamon Press, 1973), vol.3, rozdz.29: 129-155.
29. Shuey, R.T., "Semiconducting Ore Minerals", Els. Sci. Publ., Amsterdam, 1975, rozdz.: 10, 12, 18.
30. Puddephatt, R.J., "The Chemistry of Gold", 1978. p.p.: 18-24, 38-39, 236-240.
31. Puddephatt, R.J., "Gold", [w:] "Comprehensive Coordination Chemistry" (Ed., G. Wilkinson, Gillard, R., D., i wsp.; Pergamon Press, 1987), vol. 5, rozdz. 55.

Praca została wykonana w ramach CPBR 2.2., częściowo również w ramach CPBP 0.3. 0.8.

ABSTRACT

Barzyk W., "The changes of surface microstructure of nonstoichiometric copper sulphide as a result of the reactions with gold ions and their influence on xanthate sorption course". Physicochem. Probl. Miner. Process., 22; 55-66 (Polish text).

The reactions of AuCl_4^- and Au(CN)_2^- ions on the surface of grains of synthetic copper sulphide, $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (120-200 and 80-75 μm) have been preliminary investigated. It was found that AuCl_4^- ions were abstracted by the $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ grains from diluted acidic solutions (0.1-1.0 N HCl or H_2SO_4) at the rate equivalent estimately to the deposition on the surface from several to about 40 homogenous atomic layers of gold per minute. The rate depended markedly on the amount and the kind of gold complex ions and on the composition of the solution. Copper ions were

released into the solution as a result of the process. The SEI/EDS investigations using electron microscope have shown the substantial changes of the structure and the sulphide surface composition after the reactions with ions of the noble metal. The changes depended strongly both on the kind of the metal (Au, Ag) and the state of complex ions $[\text{AuCl}_4]^-$ or $[\text{Au(CN)}_2]^-$ and also on the composition of the solution.

СОДЕРЖАНИЕ

Савик, В., "Смены микроструктуры поверхности нестехиометрического сульфида меди в результате реакции с ионами золота и их влияние на протекание сорбции ксантогената". Физикохимические вопросы обогащения, 23; 55-66.

Исследовано поглощение ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Au(CN)}_2]^-$ на поверхности зерен (120-200 или 60-75 μm) синтетического сульфида меди, $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$. Обнаружено, что скорость поглощения ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ из разбавленных растворов кислот (0.1 - 1.0 н HCl или H_2SO_4) соответствует осаждению на поверхности от несколько до около 40 однородных атомных слоев на минуту - в зависимости от количества и состава комплексных ионов золота, даже состава раствора. В результате этого процесса в раствор проходили ионы меди. Исследования по электронной микроскопии (SEI/EDS) обнаружили значительные смены состава и структуры поверхности сульфида меди после реакции с ионами благородного металла. Эти смены зависели значительно от вида металла (Au, Ag), состава комплексных ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ или $[\text{Au(CN)}_2]^-$ и состава раствора.