文章编号：1004－0609(2005)10－1629－07

基于配位理论的碱性硫脲选择性溶金机理①

郑 粟，王云燕，柴立元
(中南大学 冶金科学与工程学院，长沙 410083)

摘 要：采用电化学方法研究了金及常见伴生金属元素银、铜、镍、铁在高稳定性碱性溶液中阳极溶解的电化学行为，及碱性硫脲浸金的选择性。结果表明：在最佳溶金电势 0.42 V 时，金在碱性硫脲溶液的溶解电流密度分别是银、铜、镍和铁的 3.4，5.2，27.3 和 42.6 倍；而且碱性硫脲体系进行矿物浸出时金的伴生元素浸出率均小于 0.1%，浸金具有显著的选择性。采用配合物的化学键理论、配位理论等分析了碱性硫脲选择性溶金的机理。碱性硫脲溶液中金、银、铜、镍和铁分别以 $Au(TU)_2^+$，$Ag(TU)_3^+$，$Cu(TU)_4^{2+}$，$Ni(TU)_4^{2+}$ 和 $Fe(TU)_6^{2+}$ 的形式存在，$Au(TU)_2^+$ 中反馈 σ—π 配键的形成显著增强了其稳定性。配合物 $Ni(TU)_4^{2+}$ 和 $Fe(TU)_6^{2+}$ 中，由于硫脲分子的特殊性，各配位体间硫原子和氮原子上电子云互相排斥，使其稳定性有所降低。而且碱性硫脲溶液中，Ag，Cu，Ni，Fe 易于形成致密的硫化物钝化膜，在一定程度上也阻碍了金属的进一步溶解。

关键词：碱性硫脲；选择性溶金；机理；配位理论
中图分类号：TF 801 文献标识码：A

Mechanism of gold dissolution selectively in alkaline thiourea solutions based on complex theory

ZHENG Su, WANG Yun-yan, CHAI Li-yuan
(School of Metallurgical Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Electrochemical behaviors of gold and the co-existing elements, such as silver, copper, nickel and iron dissolving in alkaline thiourea solution with high stability, and gold leaching selectively in alkaline thiourea solution were studied by the methods of electrochemistry. The results indicate that at the optimal potential of 0.42 V, the anodic current density of gold in alkaline thiourea solution is 2.4, 4.2, 26.3 and 41.6 times as big as that of silver, copper, nickel and iron, respectively. Additionally, the leaching rates of the coexisting metals are less than 0.1% when gold ore is leaching in alkaline thiourea system, which indicates that gold leaching in alkaline thiourea solution shows excellent selectivity. The mechanism of gold dissolution selectively in alkaline thiourea solution was anatomied based on chemical bond theory and complex theory. The results indicate that Au, Ag, Cu, Ni and Fe exist in alkaline thiourea solution in the form of $Au(TU)_2^+$, $Ag(TU)_3^+$, $Cu(TU)_4^{2+}$, $Ni(TU)_4^{2+}$ and $Fe(TU)_6^{2+}$, respectively. σ—π bond is formed in $Au(TU)_2^+$, which strengthens its stability markedly. In $Ni(TU)_4^{2+}$ and $Fe(TU)_6^{2+}$, repulsion of electron clouds between S atom and N atom amongst complexes decreases their stabilities owning to the particularity of thiourea molecular. Moreover, the compact sulphides passivation layers of Ag^+, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+} with S^{2-}, being prone to form in alkaline thiourea solution, prevent their further dissolution to some extend.

Key words: alkaline thiourea; gold dissolution selectively; mechanism; complex theory

① 基金项目：国家自然科学基金资助项目(50004009)
收稿日期：2005－03－24；修订日期：2005－07－14
作者简介：郑 粟(1962－)，男，博士研究生
通讯作者：王云燕，副教授，博士；电话：0731－8830875；传真：0731－8710171；E-mail：wyy@mail.csu.edu.cn

自 1941 年首次报道硫脲法提金以来，由于其无毒、快速、高效等优点，很快成为了该研究领域中倍受关注的热点，世界各国对硫脲提金的理论及工艺开展了广泛的研究[1-5]。有研究报道硫脲溶金时 pH 值必须小于 1.78，否则金不能溶解[6]。因此，硫脲溶金的研究全都集中在酸性介质，几乎没有碱性介质中硫脲溶金的研究报道。但在酸性介质中，硫脲首先被氧化生成二硫甲脒，然后又缓慢反应形成高价硫的生成物，如硫磺。二硫甲脒的进一步分解增加了硫脲消耗，而且分解产物易使金钝化，降低了硫脲的溶金效率。另外，酸性介质中硫脲在 H^+ 的催化作用下易于分解形成尿素和硫化氢，酸性越高，硫脲消耗越大。而且硫脲易与金矿中其它金属反应致使浸出不具选择性，造成浸出液的分离、净化及再生工序复杂等，这一系列问题都是传统硫脲浸金法未能得到广泛工业应用的重要原因[7-10]。

为克服酸性硫脲提金过程存在的缺点，本文作者针对硫脲在碱性介质中的稳定性问题，对碱性硫脲溶金进行了一系列研究[11-21]，发现 Na_2SO_3 和 Na_2SiO_3(称为稳定剂) 在一定程度上能抑制碱性硫脲的不可逆分解，提高硫脲的稳定性，这使得碱性硫脲体系有效溶金这一设想变成了现实。然而，矿物中总是存在较多伴生金属，含金废料中则存在有基体金属或杂质金属，如银、铜、镍、铁等。因此，研究它们对碱性硫脲溶液中金浸出过程的影响及体系浸金是否具有显著的选择性，对碱性硫脲的工业应用具有十分重要的意义。

本研究借助电化学方法考察金、银、铜、镍和铁电极在高稳定性碱性硫脲溶液中的阳极溶解电化学行为，并通过比较氰化物体系、酸性硫脲体系及碱性硫脲体系中实际矿物浸出过程中伴生金属元素对金浸出率的影响，进一步研究碱性硫脲浸金的选择性。运用配合物的化学键理论、配位理论等[22, 23]分析碱性硫脲体系中金、银、铜、镍及铁离子配合物的结构及其性质，从微观分子结构角度阐明碱性硫脲选择性溶金的本质原因，旨在为高稳定性碱性硫脲体系浸金过程中基础问题的研究提供参考，为碱性硫脲浸金的工业应用提供一定的理论依据。

1 实验

采用 CHI660A 电化学工作站测量金、银、铜、镍及铁在碱性硫脲溶液中的电化学行为。电极体系为三电极体系，电解槽为带有砂芯玻璃隔膜的 H 型电解槽。研究电极为金、银、铜、镍和铁电极(面积为 1 cm^2)，辅助电极为大面积铂片，参比电极为 1 mol/L NaOH 的 Hg/HgO 电极(- 0.114 V，vs SHE)。采用带有 Luggin 毛细管的盐桥以消除不同溶液间的液体接界电势及降低溶液的欧姆电阻。研究电极在每次使用前用金相砂纸抛光至镜面光亮，然后依次浸入丙酮、王水中清洗，再用二次蒸馏水冲洗。所研究的溶液用分析纯试剂及二次蒸馏水配制。实验时将溶液注入 H 型电解槽中，温度由 DL501 型超级恒温器控制，每次实验前通氮气 15 min 以除去溶液中溶解的氧。本研究中的电势均相对于标准氢电极(SHE)。电化学行为测试溶液的组成为：0.1 mol/L $CS(NH_2)_2$ (TU)，0.5 mol/L Na_2SO_3。工艺条件为：pH 12.5，温度 25 ℃，扫描速度 10 mV/s。

所选用的矿物为中原黄金冶炼厂的金焙砂，由难处理含金复杂多金属硫精矿经硫酸化焙烧、酸浸和盐浸，使铜、铅、锌等转化为水溶和酸溶形态的硫酸盐，铁转化为氧化物，从而得到氧化铁焙砂。金焙砂的成分分析结果列于表 1。Fe，S，Cu 的含量较高，分别为 32.64%，2.38% 和 1.14%，Pb，Zn，As 的含量则较低。金焙砂物相分析表明(图 1)，其主要组成为 α-SiO_2 和 Fe_2O_3。

参照文献[24, 25]的报道，本研究选择的酸性硫脲和氰化物浸金的工艺条件如下：

表 1 金焙砂的化学成分

Table 1 Chemical composition of gold calcine(mass fraction, %)

Au*	Ag*	Cu	Pb	Zn	As	Fe	S
33.00	107.60	1.14	0.30	0.92	0.18	32.64	2.38

* —g/t

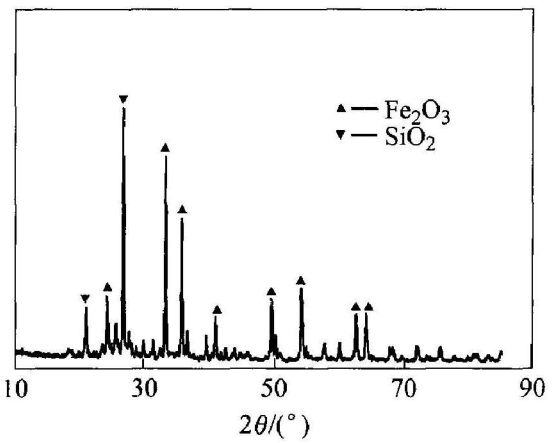


图 1 金焙砂的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of gold calcine

1) 酸性硫脲体系。硫脲 10 g/L，H_2SO_4 0.1 mol/L，Fe^{3+} 3 g/L，用稀硫酸调 pH 值为 1.5；浸出时间 4 h。

2) 氰化物体系。NaCN 0.5 g/L，H_2SO_4 0.1 mol/L，用氧化钙调整 pH 值 10；浸出时间 12 h。

3) 3 种浸出体系的其它条件均为：温度 28 ℃，液固质量比为 10∶1，固相量为 25 g，采用直径为 5 cm 的叶片式搅拌桨进行搅拌，速度控制为 500 r/min。

2　高稳定性碱性硫脲溶液溶金的选择性

2.1　金及伴生金属在碱性硫脲溶液中的阳极极化行为

高稳定性碱性硫脲溶液溶解金及常见伴生元素的阳极极化行为如图 2 所示。由图 2 可知，银在 0.12和 0.75 V 分别有一个电流峰，峰电流密度分别为 2.6 和 2.7 mA/cm^2，0.1~ 0.5 V 之间银基本处于维钝状态，阳极电流密度较小。由金的阳极极化曲线可以看出，0.2 V 以后，金溶解的阳极电流迅速升高，在 0.6 V 处有一很大的电流峰，达到4.7 mA/cm^2。铜在 0.2~ 0.3 V 之间有一较小的电流峰。镍和铁在 0.5 V 之前电流密度很小，几乎为 0。溶解金具有最佳选择性的电势为0.42 V，此时，金、银、铜、镍和铁的溶解电流密度依次为 3.83，1.13，0.73，0.14 和 0.09 mA/cm^2，金的溶解电流密度分别为银、铜、镍和铁的 3.4，5.2，27.3 和 42.6 倍。因此，高稳定性碱性硫脲溶液溶解金具有明显的选择性。

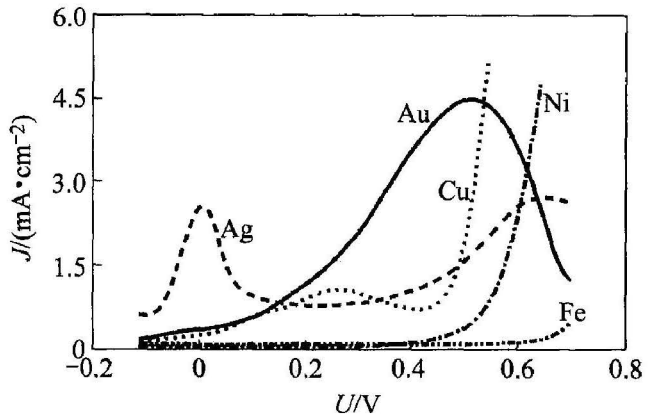


图 2　Au，Ag，Cu，Ni 和 Fe 在高稳定碱性硫脲溶液中的阳极极化行为

Fig. 2　Anodic polarization of Au，Ag，Cu，Ni and Fe in alkaline thiourea solution with high stability

2.2　金焙砂中金及伴生金属在不同体系中的浸出率

为考察碱性硫脲溶液在对实际矿物的浸出中浸金是否具有选择性，本研究比较了不同浸金体系中金及伴生金属的浸出率，结果如表 2 及图 3 所示。由表 2 和图 3 可明显看出：酸性硫脲体系和氰化物体系受其它伴生金属元素的影响严重，伴生金属元素的浸出率均较高，致使浸出液后续净化及再生工序复杂化。而碱性硫脲体系中伴生金属几乎不被浸出，浸出率均小于 0.1%，浸金具有显著的选择性。

表 2　不同浸金体系中金及伴生金属的浸出率

Table 2　Leaching rates of gold and coexisting elements in different systems(%)

Leaching system	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe
Alkaline thiourea	78.82	–	–	0.051	0.095	0.02
Acidic thiourea	85.60	21.08	36.29	2.10	54.75	6.19
Alkaline cyanidation	95.16	23.04	20.16	–	1.82	–

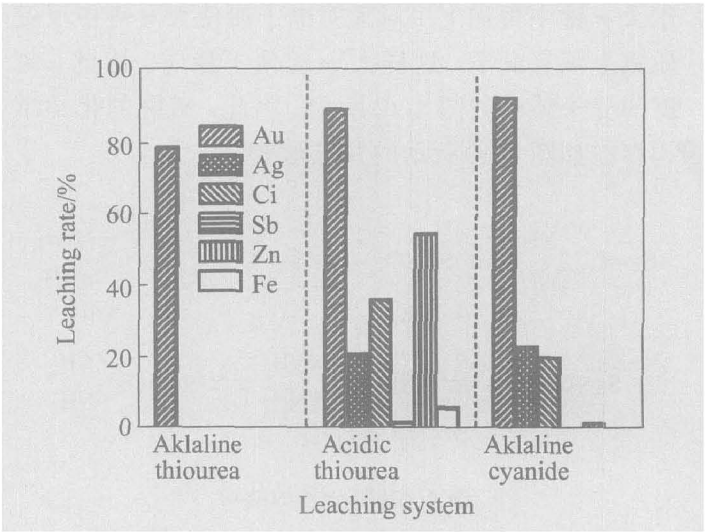


图 3　金焙砂中金及伴生金属在不同浸金体系中的浸出率

Fig. 3　Leaching rates of gold and coexisting elements of gold calcine leached in different systems

3　碱性硫脲体系选择性浸金的配位理论分析

3.1　硫脲分子的结构

硫脲的结构如图 4 所示。其中碳原子的结构为 $(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$，碳原子的 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道杂化生成 3 个 sp^2 轨道，3 个轨道在 1 个平面上，键角为 120°，碳原子还剩下 1 个垂直于该平面的 $2p_z$ 轨道。碳原子的 1 个杂化轨道与硫原子的 $3p_x$ 轨道形成 1 个 δ键，另外 2 个杂化轨道与 2 个氮原子的 $2p_x$ 轨道各形成 1 个 σ键。硫原子的结构为 $(3s)^2(3p_x)^1(3p_y)^2(3p_z)^1$，硫原子除了用 1 个 $3p_x$ 轨道与碳原子的 1 个杂化轨道形成 1 个 σ键外，还用 1 个 $3p_z$ 轨道与碳原子的 $2p_z$ 轨道形成 1 个小 π键。硫原子还剩下一对孤对电子 $(3s)^2$ 以及 $3p_y$ 轨道上有 2 个电子(见图 4(b))。另外，2 个氮原子除了各用一个轨道与碳原子的两个杂化轨道形成 2 个 σ键外，还各用 2 个轨道与氢原子形成 2 个 σ键，最后 2 个氮原子还各剩下 1 对孤对电子与硫和碳间的小 π键(图 4(c))共轭形成 1 个离域分子轨道，即形成 1 个大的 π键 π_3^4。另外 1 个氮原子也有 1 对孤对电子，但它不能再与硫和碳间的小 π键共轭，由于大 π键中再加上 1 对孤对电子便使大 π键中反健轨道上填有电子，这样大 π键便不稳定。因此，硫脲的分子结构如图 4(d) 所示。因此，硫脲的化学结构存在如图 4(e) 所示的共振形式。

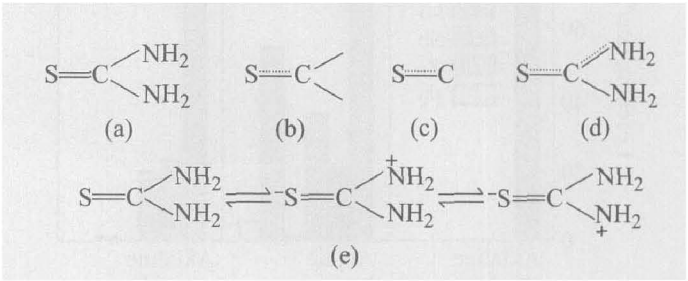


图 **4** 硫脲分子的结构

Fig. 4 Structures of thiourea molecular

硫脲分子中硫原子和氮原子上都有孤对电子，故属于两可配位体，可以同时通过氮原子的非键电子或硫原子和金属离子选择结合。但由上面分析的硫脲结构可知，作为一种强配位体，在不形成螯合配合物时，硫脲通常与金属离子通过硫原子配位，这一点可由硫脲及金硫脲配合物的红外光谱分析得到证实[26]。

3.2 碱性硫脲体系中金属离子稳定存在的价态

金在化合物中表现为+ 3 和+ 1 两种价态，但以+ 3 价氧化数为最稳定，Au^{3+} 形成配合物的倾向很大。但在硫脲溶液中，因为硫脲将 Au^{3+} 还原为 Au^+，故 Au 以 Au^+ 形式存在。银的特征氧化数为+ 1，碱性硫脲溶液中以 Ag^+ 的形式存在。从离子结构来说，Cu^+ 的外层电子排布为 $3d^{10}$，应该比 Cu^{2+} ($3d^9$) 稳定，但在水溶液中，由于 Cu^{2+} 具有较高的水合能(- 2 100 kJ/mol)，因此在水溶液中 Cu^{2+} 的化合物更稳定。在碱性介质中，镍的最稳定氧化态是+ 2，且比铁的稳定性要高。Ni^{2+} 形成配合物的空间构型是平面正方形，Ni^{2+} 离子居中，采用 dsp^2 杂化轨道容纳配位体的电子。在碱性介质中，铁的最稳定氧化态是+ 3 价，但硫脲具有较强的还原性，故铁以+ 2 价的形式存在。因此在碱性硫脲溶液中金、银、铜、镍和铁及相应离子的外层电子排布列于表 3。

表 **3** 金、银、铜、镍和铁及相应离子的外层电子排布

Table 3 Arrangement of outer layer electrons in Au, Ag, Cu, Ni, Fe and their ions

Metal	Electron arrangement	Metal ion	Electron arrangement
Au	$5d^{10}6s^1$	Au^+	$5d^{10}$
Ag	$4d^{10}5s^1$	Ag^+	$4d^{10}$
Cu	$3d^{10}4s^1$	Cu^{2+}	$3d^9$
Ni	$3d^84s^2$	Ni^{2+}	$3d^8$
Fe	$3d^64s^2$	Fe^{2+}	$3d^54s^1$

3.3 碱性硫脲体系中各金属硫脲配合离子的结构

Au^+ 离子的最外层空轨道为 $(6s)^0(6p_x)^0(6p_y)^0(6p_z)^0$，金原子以 1 个 6s 轨道与一个 6p 轨道进行杂化形成 2 个 sp 杂化轨道，含有 1/2s 和 1/2p 的成分，夹角为 180°，其空间构型呈直线型，这 2 个空的杂化轨道接受 S 原子的一对孤对电子，通过 σ配键形成配离子 $Au(TU)_2^+$，呈直线型，其结构如图 5(a) 所示。另外两个未杂化的空 5p 轨道与 sp 杂化轨道互相垂直。

Ag^+ 离子的最外层空轨道为 $(5s)^0(5p_x)^0(5p_y)^0(5p_z)^0$，银原子的 1 个 5s 轨道与 2 个 5p 轨道进行杂化形成 3 个 sp^2 杂化轨道，每个杂化轨道都含有 1/3s 和 2/3p 的成分，杂化轨道间的夹角为 120°，呈平面三角形。3 个杂化轨道各接受 1 个硫脲分子中 s 原子的一对孤对电子，通过 σ配键形成配离子 $Ag(TU)_3^+$，其空间构型为平面型，键角为 120°(见图 5(b))。另外，据报道[11]，溶液中银离子与硫脲还有可能形成 $Ag_2(TU)_3^{2+}$，$Ag(TU)_4^+$，$Ag(TU)_2^+$，$Ag(TU)^+$ 等几种配合物，相应的稳定常数分别为 20.73，13.72，11.29 和 8.77。但是在本研究中的高稳定性碱性硫脲体系中硫脲的浓度很

大，因此银离子均以配位体 $Ag(TU)_3^+$ 的形式存在。

Cu^{2+} 离子的最外层空轨道为 $(3d_z)^1(4s)^0(4p_x)^0(4p_y)^0(4p_z)^0$，铜原子的 1 个 3d 轨道与 4s 轨道及两个 4p 轨道进行杂化形成 dsp^2 杂化，呈平面正方形，与 4 个硫脲分子配合(图 5(c))。

Ni^{2+} 离子的最外层空轨道为 $(3dz)^0(4s)^0(4p_x)^0(4p_y)^0(4p_z)^0$，镍原子的一个空的 3d 轨道、与 1 个 4s 轨道和 2 个 4p 轨道杂化后形成 dsp^2 杂化轨道，呈平面正方形，同样与 4 个硫脲分子配合，如图 5(d)所示。

由于硫脲属于强配体，给电子能力较强，Fe^{2+} 离子的价电子 $3d^54s^1$ 被激发为 $3d^6$(6 个电子成对排列)，空出的 2 个 3d 轨道和原来的空 4s 轨道、3 个 4p 轨道组合成 d^2sp^3 杂化轨道，空间构型呈八面体型，与 6 个硫脲分子配合，如图 5(e)所示。

3.4　碱性硫脲体系浸金选择性的理论剖析

从配离子的结构来看，由于 sp^2 杂化轨道的成键能力大于 sp 杂化轨道的成键能力，银的平面型比金的直线型稳定，因此 Ag^+ 离子与硫脲的结合比 Au^+ 离子与硫脲的结合容易，硫脲浸出银比浸出金容易。但是对 Au^+ 离子来说要接受 2 对孤对电子，而 Ag^+ 离子则要接受 3 对孤对电子，这样便使中心离子 Au^+，Ag^+ 累积了过多的负电荷，必然排斥硫脲分子的接近，即排斥硫原子的孤对电子。这将使 $Au(TU)_2^+$，$Ag(TU)_3^+$ 不稳定，而实际情况下，2 个硫脲分子的硫原子给予金 2 对孤对电子，3 个硫脲分子的硫原子给予银 3 对孤对电子，而 Au^+、Ag^+ 离子的 d 轨道上充满 10 个电子，反过来又将 d 电子给予硫脲分子中的反键轨道 π 轨道形成 π 键，即形成了反馈键(σ—π 配键)，这种协同配位键比单独形成一种键强，因此 $Au(TU)_2^+$，$Ag(TU)_3^+$ 可以稳定存在。但 $Au(TU)_2^+$ 中反馈键的形成正好相互配合，相互促进，而 $Ag(TU)_3^+$ 中的反馈键则不如 $Au(TU)_2^+$ 中的配合得好，因此 $Au(TU)_2^+$ 比 $Ag(TU)_3^+$ 更稳定，由其稳定常数 22.1 和 13.6 也可以说明这一点。

由以上的结构分析可知，$Cu(TU)_4^{2+}$ 的中心离子中有 1 个 3d 电子有可能被激发到能量较高的轨道，则中心 Cu^{2+} 离子会强烈排斥硫脲分子，造成 $Cu(TU)_4^{2+}$ 的稳定性降低，其稳定常数为 15.40。$Ni(TU)_4^{2+}$ 和 $Fe(TU)_6^{2+}$ 分别为正方形和八面体，由于硫脲分子中硫原子和氮原子上电子云之间的排斥，也会使其稳定性有所降低。

除了以上配合物的结构原因外，浸金的选择性与碱性硫脲体系中 Ag，Cu，Ni，Fe 易于形成致密的硫化物钝化膜也有关。稳定剂的加入在一定程度上提高了碱性体系中硫脲的稳定性[19]，但由于硫脲结构的特殊性，硫脲分子中的 C═S 键键能(259.2 kJ/mol)比 C═N 键键能(291.3 kJ/mol)小，C═S 键易于断裂，硫原子变为 S^{2-} 离子，C═N 键易离解出 2 个 H^+，与在碱性介质中易与 OH^- 结合成水分子，溶液中总会有 S^{2-} 离子存在，Au，Ag，Cu，Ni，Fe 失去电子后形成的正离子会与 S^{2-} 离子结合生成硫化物沉淀。由各硫化物的标准生

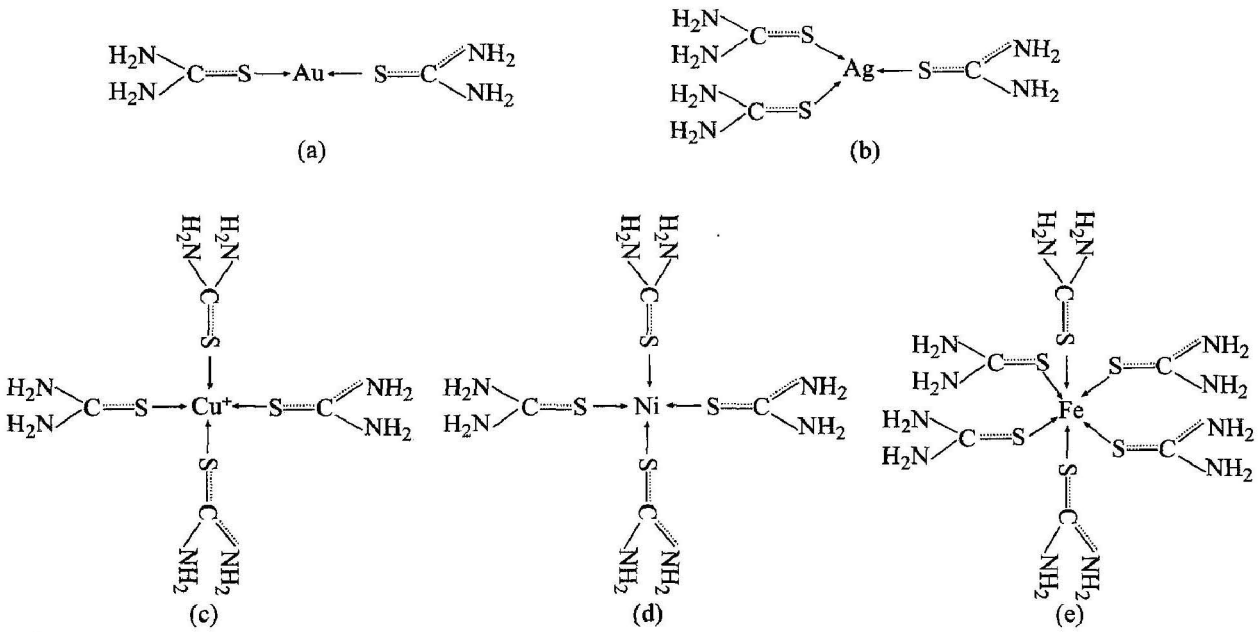


图 5　Au，Ag，Cu，Ni 和 Fe 离子与硫脲形成配合物的结构

Fig. 5　Structures of complexes of Au，Ag，Cu，Ni and Fe with thiourea

成自由焓(表 4)可知, 银、铜、镍、铁相应的硫化物易于形成且非常稳定, 生成的致密硫化物膜阻碍了银、铜、镍、铁的进一步溶解, 致使其浸出率很低。因此, 高稳定性碱性硫脲体系浸金具有很强的选择性。

表 4 各硫化物的标准生成自由焓

Table 4 Standard free formation enthalpy of sulphide(kJ/mol)

Au_2S	Ag_2S	Cu_2S	CuS	NiS	FeS	FeS_2
29.0	-80.4	-86.2	-49.0	-76.2	-97.6	-166.8

4 结论

1) 在碱性硫脲溶液溶金的最佳电势 0.42 V 时, 金、银、铜、镍和铁的溶解电流密度依次为 3.83, 1.13, 0.73, 0.14 和 0.09 mA/cm^2。碱性硫脲体系中金的浸出率为 78.82%, 伴生金属浸出率均小于 0.1%, 浸金具有显著的选择性。

2) 碱性硫脲溶液中金、银、铜、镍和铁分别以 $Au(TU)_2^+$, $Ag(TU)_3^+$, $Cu(TU)_4^{2+}$, $Ni(TU)_4^{2+}$ 和 $Fe(TU)_6^{2+}$ 的形式存在。$Au(TU)_2^+$ 中反馈 σ—π 配键的形成显著增强了其稳定性。在 $Ni(TU)_4^{2+}$, $Fe(TU)_6^{2+}$ 中, 由于硫脲分子的特殊性, 各配位体间硫原子和氮原子上电子云之间互相排斥, 也会使其稳定性有所降低。而且碱性硫脲溶液中, Ag, Cu, Ni, Fe 易于形成致密的硫化物钝化膜, 也在一定程度上阻碍了金属的进一步溶解。因此, 高稳定性碱性硫脲体系浸金具有显著的选择性。

REFERENCES

[1] Gaspar V, Mejerovich A S, Meretukov M A, et al. Practical application of potential-pH diagrams for Au-$CS(NH_2)_2$-H_2O and Ag-$CS(NH_2)_2$-H_2O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution [J]. Hydrometallurgy, 1994, 34(3): 369-381.

[2] 王清江, 程圭芳, 宗 巍. 硫脲法浸取硫化金矿的工艺改进研究[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 1998(1): 61-65.
WANG Qing-jiang, CHENG Gui-feng, ZONG Wei. Study on the improvement process of leaching gold from sulfide ore with thiourea[J]. Journal of East China Normal University, 1998(1): 61-65.

[3] 李进善. 浸金体系中影响硫脲消耗因素的研究[J]. 化工冶金, 1994, 15(3): 229-234.
LI Jin-shan. Study on the factors influencing thiourea consumption in the gold-leaching process with acidic thiourea solution[J]. Engineering Chemistry and Metallurgy, 1994, 15(3): 229-234.

[4] van Deventer J S J, Reuter M A, Lorenzen L, et al. Galvanic interactions during the dissolution of gold in cyanide and thiourea solutions[J]. Minerals Engineering, 1990, 3(6): 589-597.

[5] Juarez C M, Dutra A J B. Gold electrowinning from thiourea solutions[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(10-11): 1083-1096.

[6] 王周谭. 无氰浸金技术在我国的研究应用现状[J]. 黄金科学技术, 1995, 3(6): 9-14.
WANG Zhou-tan. Research and application status of gold leaching by non-cyanidation in china[J]. Gold Science and Technology, 1995, 3(6): 9-14.

[7] 赵林治, 杨书廷. 硫脲稳定性研究[J]. 河南师范大学学报, 1992, 20(1): 98-102.
ZHAO Lin-zhi, YANG Shu-ting. Study on thiourea stability[J]. Journal of Henan Normal University, 1992, 20(1): 98-102.

[8] Farinha P A, Correia M J N, Carvalho J R. Leaching of gold from a portuguese concentrate with thiourea [J]. Minerals Engineering, 1992, 5(8): 953-959.

[9] FANG Zhao-heng. Leaching kinetics of a Au-Cu sulfide concentrate with thiourea[J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1993, 14(4): 319-326.

[10] 萨本嘉, 张方宇, 程 华. 碱性硫脲溶金的研究[J]. 黄金, 1984, 5(3): 45-47.
SA Ben-jia, ZHANG Fang-yu, CHENG Hua. Study on gold dissolving in alkaline thiourea solution[J]. Gold, 1984, 5(3): 45-47.

[11] 柴立元. 碱性硫脲从含金废料中选择性溶金的研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1999.
CHAI Li-yuan. Study on Gold Dissolution Selectively in Alkaline Thiourea Solution from Gold Srcap[D]. Changsha: Central South Unilersity of Technology, 1999.

[12] CHAI Li-yuan, Okido M. Dissolution theory of gold in alkaline thiourea solution (Ⅰ) anodic behavior on gold in alkaline thiourea solution containing Na_2SO_3 [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(1): 145-151.

[13] CHAI Li-yuan, Okido M. Dissolution theory of gold in alkaline thiourea solution (Ⅱ): electrochemical study on Au-Fe mix anode in alkaline thiourea solution containing Na_2SO_3 [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(2): 393-398.

[14] CHAI Li-yuan, Okido M. Dissolution theory of gold

in alkaline thiourea solution (Ⅲ): thermodynamics on dissolution of gold in alkaline thiourea solution containing Na_2SO_3[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(3): 646－650.

[15] Okido M, Ishikawa M, CHAI Li-yuan. Anodic dissolution of gold in alkaline solutions containing thiourea, thiosulfate and sulfite ions[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(3): 519－563.

[16] ZHANG Chuan-fu, CHAI Li-yuan, ZHONG Hai-yun, et al. Selective dissolution of gold in an alkaline thiourea solution by electrolysis[J]. Journal of Central South University of Technology, 1997, 4(2): 73－78.

[17] WEI Da-wei, CHAI Li-yuan, Ryoichi I, et al. Gold leaching in an alkaline thiourea solution[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146(2): 559－563.

[18] 柴立元, 闵小波. 亚硫酸钠对碱性硫脲稳定作用的构效关系研究[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(5): 473－476.
CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo. Structure-property relationship between the stability of alkaline thiourea and the structure of thiourea and sulfite ion[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 33(5): 473－476.

[19] WANG Yun-yan, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, et al. Optimization of highly efficient stable reagent of alkaline thiourea solution for gold lixiviation[J]. Journal of Central South University of Technology, 2003, 10(4): 292－296.

[20] CHAI Li-yuan, WANG Yun-yan. Electrochemical behaviors of gold and its associated elements in various complexing agents solutions[J]. Journal of Central South University of Technology, 2003, 10(4): 287－291.

[21] 王云燕, 柴立元, 闵小波, 等. Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶液选择性溶金的影响[J]. 中南工业大学学报, 2003, 34(6): 611－614.
WANG Yun-yan, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, et al. Effect of Na_2SiO_3 on gold dissolution selectively in alkaline thiourea solutions[J]. Journal of Central South University of Technology, 2003, 34(6): 611－614.

[22] 周公度. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1989. 266－284.
ZHOU Gong-du. Foundation on Structure Chemistry[M]. Beijing: Beijing University Press, 1989. 266－284.

[23] 张祥麟. 配合物化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989. 125－158.
HANG Xiang-lin. Complex Chemistry[M]. Beijing: High Education Press, 1989. 125－158.

[24] 刘　建, 胡小玲, 闫英桃. 含硫金矿的焙烧处理及硫脲浸金研究[J]. 湿法冶金, 1999(3): 13－16.
LIU Jian, HU Xiao-ling, YAN Ying-tao. Study on calcinations treatment and gold leaching in thiourea solution of gold ore with sulfur[J]. Hydrometallurgy of China, 1999(3): 13－16.

[25] 姜　涛. 提金化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1998. 120－125.
JIANG Tao. Chemistry of Extractive Metallurgy of Gold[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1998. 120－125.

[26] 程瑞学. 硫脲浸出金和银的微观机理[J]. 黄金, 1987, 8(2): 41－46.
CHENG Rui-xue. Micromechanism of leaching gold and silver by thiourea[J]. Gold, 1987, 8(2): 41－46.

(编辑　龙怀中)